

# **Controlo de reacções de polimerização em miniemulsão através de técnicas de espectroscopia NIR e Raman**

## **Indicação de direitos de cópia**

“A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor”

## **Dedicatória e Agradecimentos**

### **Dedicatória**

Dedico este trabalho à minha família, por todo o apoio, moral e financeiro, que me deram durante todos estes anos de curso e por toda a força e compreensão que tiveram durante esta estadia no Brasil, que acabou por ser bem mais longa do que esperado.

### **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, ao Professor Reinaldo Giudici pela oportunidade de trabalhar no seu grupo de investigação e pela colaboração durante todo o projecto, e à Professora Ana Ramos pela paciência e por toda a cooperação no desenvolvimento do trabalho.

À USP, pelos recursos oferecidos.

Às minhas e melhores colegas de trabalho, María Magdalena Colmán e Paula Ambroggi, por tudo o que me ensinaram e por tudo o que me ajudaram durante a construção da tese.

Aos amigos mais próximos, Esmar Souza, Ana Teresa Semeano, Ricardo Avila, Gustavo Patiño, Andrés Paez e Lucas Grosche, pelos momentos felizes que partilharam comigo.

Às melhores amigas de Portugal, Joana Caetano, Vanda Mascarenhas, Sara Sousa, Soraia Graça, Inês Monteiro e Gabriella Caldeira que, apesar da distância ser demasiado grande, nunca esqueceram a amizade, assim como os amigos que estão espalhados pelo mundo, Carlos Gomes e Ana Rita Rodrigues.

A todos os amigos, funcionários e professores do LSCP da USP por toda a simpatia e boa recepção.

## Resumo

O presente trabalho foi realizado no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil. Teve como objectivo o controlo de reacções de polimerização em miniemulsão de acrilamida e de estireno, recorrendo às técnicas de espectroscopia de Raman e Infravermelho Próximo (NIR) tendo como variáveis de acompanhamento do processo a conversão da reacção e o diâmetro médio das partículas da miniemulsão. Para isso realizaram-se várias reacções de polimerização, nas quais, no caso da acrilamida, se variou a temperatura e o tipo de surfactante e, no caso do estireno, se variou o teor de surfactante.

Os espectros de NIR foram recolhidos *in-line* utilizando uma sonda de NIR no interior do reactor, em contacto com o meio reaccional. Paralelamente recolheram-se amostras para cálculos gravimétricos e para a análise do diâmetro médio das partículas, através da técnica de dispersão dinâmica da luz bem como para obter *off-line* os espectros de Raman.

Pretendeu-se calcular a conversão obtida por espectroscopia Raman e compará-la com a obtida por gravimetria. Os dados espectroscópicos obtidos foram tratados normalizando a área da banda correspondente à dupla ligação C=C do monómero com a área da banda correspondente a um grupo funcional comum ao monómero e ao polímero. Esta técnica mostrou-se adequada ao controlo de reacções em miniemulsão, sem haver necessidade de recorrer a um método de referência. No entanto, é relevante afirmar que o ideal é que os espectros sejam recolhidos *at-line* (durante a reacção) para evitar que as miniemulsões percam estabilidade.

Relativamente à espectroscopia NIR utilizou-se o método da regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) na elaboração do modelo de calibração, usando o diâmetro de partículas como referência. O modelo obtido acompanhou o comportamento dos dados experimentais, no entanto não é possível concluir que exista uma total eficiência deste método porque o número de espectros obtido foi insuficiente.

Palavras-chave: Miniemulsão; dispersão; estabilidade; espectroscopia; NIR; Raman.

## Abstract

The aim of this work is to control miniemulsion polymerization of acrylamide and styrene using the Raman and Near Infrared spectroscopy techniques, having as process control variables reaction conversion and particle diameter. For that purpose, several polymerization reactions were conducted, varying the temperature and the emulsifier type for acrylamide, and the emulsifier concentration for styrene.

The NIR spectra were collected in-line, using a NIR probe immersed into the reactional medium. In addition, off-line samples were collected to determine gravimetric conversion, to analyze the particle diameter and to obtain the Raman spectra.

In order to determine the reaction conversion, the C=C band area of the monomer were normalized with a functional group band area kept constant to compare it with the gravimetric conversion curve. The results demonstrated that this technique is appropriate for controlling miniemulsion reactions, without requiring reference methods. However, it is more efficient if the samples are collected during the reaction, to prevent miniemulsion stability loss.

For NIR spectroscopy, the PLS method was used to develop the calibration model, using the particle diameter as a reference. The prediction values of the model followed the experimental values efficiently. Nevertheless, the data collected are insufficient to apply this method with total efficiency.

Keywords: Miniemulsion; dispersion; stability; spectroscopy; NIR; Raman.

# Índice de Matérias

Controlo de reacções de polimerização em miniemulsão através de técnicas de espectroscopia NIR e Raman.....	I
Indicação de direitos de cópia.....	I
Dedicatória e Agradecimentos .....	II
Dedicatória.....	II
Agradecimentos .....	II
Resumo .....	III
Abstract .....	IV
Índice de Figuras .....	VII
Índice de Tabelas.....	IX
1. Introdução.....	1
1.1. Polimerização em Miniemulsão.....	1
1.1.1. Cinética da Reacção.....	2
1.1.2. Preparação das Miniemulsões – Dispositivos dispersores .....	3
1.1.3. Fenómenos envolvidos – <i>Ostwald Ripening</i> e coalescência – Tipo de co-estabilizador e surfactante.....	4
1.1.4. Iniciadores .....	5
1.2. Técnicas Espectroscópicas.....	6
1.2.1. Espectroscopia no Infravermelho (IR).....	6
1.2.2. Espectroscopia de Raman .....	11
1.3. Controlo de Reacções de Polimerização em Emulsão e Miniemulsão .....	12
2. Materiais e Métodos.....	14
2.1. Reagentes.....	14
2.2. Protocolo Experimental.....	15
2.3. Unidade Experimental.....	16
2.3.1. Preparação das miniemulsões .....	16
2.3.2. Reacções de Polimerização em Miniemulsão.....	16
2.3.3. Caracterização.....	17
2.3.4. Teste de estabilidade da miniemulsão directa .....	19
2.4. Tratamento de dados.....	21

2.4.1.	Espectroscopia vibracional – Raman.....	21
2.4.2.	Espectroscopia NIR .....	23
3.	Resultados Experimentais.....	26
3.1.	Polimerização de Acrilamida.....	26
3.1.1.	Efeito da temperatura da reacção e do tipo de surfactante nas reacções de polimerização em miniemulsão inversa de acrilamida.....	26
3.1.2.	Espectroscopia Vibracional Raman .....	30
3.2.	Polimerização de Estireno .....	36
3.2.1.	Efeito do teor de surfactante nas reacções de polimerização em miniemulsão directa de estireno.....	36
3.2.2.	Espectroscopia Vibracional Raman .....	38
3.2.3.	Espectroscopia NIR .....	42
3.3.	Teste de estabilidade das miniemulsões directas de estireno.....	47
3.3.1.	Efeito do tempo e da frequência de agitação do dispersor mecânico – <i>Ultra Turrax</i> – na estabilidade da miniemulsão .....	47
4.	Conclusões.....	51
5.	Bibliografia.....	53
6.	Anexos .....	55
6.1.	Polimerização de Acrilamida.....	55
6.1.1.	Espectroscopia Vibracional Raman .....	55
6.2.	Polimerização de Estireno .....	61
6.2.1.	Espectroscopia Vibracional Raman .....	61

## Índice de Figuras

Figura 1.1 - Esquema do processo de polimerização em miniemulsão (Retirado de Chemtob, 2005) ..	2
Figura 1.2 - Esquema ilustrativo onde se distingue os fenómenos de coalescência e de <i>Ostwald Ripening</i> (Adaptado de Bowker, 2002) .....	5
Figura 1.3 - Localização da espectroscopia NIR no espectro de radiação electromagnética (Adaptado de Chicoma, 2009).....	7
Figura 1.4 - Métodos de medição de NIR (Adaptado de Siesler, 2002) .....	9
Figura 1.5 - Esquema dos mecanismos de espalhamento na espectroscopia Raman (Adaptado de Colmán, 2013) .....	12
Figura 2.1 - Ilustração do Ultra Turrax IKA T25.....	16
Figura 2.2 - Ilustração da montagem do reactor, bem como todos os equipamentos necessários .....	17
Figura 2.3- Esquema do processo de recolha de espectros de Raman.....	18
Figura 2.4 - Esquema do processo de recolha de espectros NIR.....	19
Figura 2.5 - Esquema do processo para obtenção de resultados da análise de estabilidade das miniemulsões directas.....	19
Figura 2.6 - Esquema dos fenómenos que ocorrem na célula analisada pelo Turbiscan (Adaptado de Mahammed, 2007).....	20
Figura 2.7 - Método de integração A .....	23
Figura 3.1 - Perfil de conversão das reacções em relação ao tipo de surfactante utilizado.....	27
Figura 3.2 - Conversão das reacções em relação à concentração de KPS .....	28
Figura 3.3 - Evolução do diâmetro médio de partículas em relação ao tipo de surfactante .....	29
Figura 3.4 - Espectros vibracional Raman do ciclohexano (azul) e da acrilamida pura (vermelho) (Retirado de Colmán, 2013) .....	31
Figura 3.5 - Bandas de interesse do espectro Raman na polimerização da acrilamida: (a) Pico da ligação dupla C=C; (b) Pico da ligação CH <sub>2</sub> .....	33
Figura 3.6 - Resultados obtidos a partir da espectroscopia Raman: Esquerda - normalização das áreas das bandas de CH <sub>2</sub> ou C=C; Direita - Evolução da conversão comparando com a gravimetria..	34
Figura 3.7 - Perfil de conversão das reacções em relação ao teor de surfactante utilizado .....	36
Figura 3.8 - Evolução do diâmetro médio de partículas em relação ao teor de surfactante.....	37
Figura 3.9 - Espectros vibracional Raman da água (azul) e do estireno puro (vermelho) .....	38
Figura 3.10 - Bandas de interesse no espectro Raman na polimerização do estireno: (a) Pico da ligação dupla C=C; (b) Pico da ligação C-H do anel aromático .....	40

Figura 3.11 - Resultados obtidos a partir da espectroscopia Raman: Esquerda - normalização das áreas da banda C=C; Direita - Evolução da conversão comparando com a gravimetria .....	41
Figura 3.12 - Sensibilidade do NIR à dispersão da luz na variação do diâmetro de partículas (Adaptado de Chicoma, 2009).....	43
Figura 3.13 - Evolução do diâmetro de partículas determinadas <i>off-line</i> ; ___ conjunto ideal de calibração .....	43
Figura 3.14 - (a) Gráfico de paridade da validação cruzada; (b) Erro médio de validação cruzada em função do número de componentes principais; (c) factor de correlação em função do número de componentes principais – correspondentes à reacção Mini_06 para elaboração do modelo de calibração do diâmetro de partículas .....	45
Figura 3.15 - Validação externa do modelo de calibração para o diâmetro de partículas das reacções de polimerização em miniemulsão directa de estireno .....	46
Figura 3.16 - Variação do retroespalhamento da luz dos ensaios realizados no Turbiscan .....	48
Figura 3.17 - Evolução do diâmetro médio de partículas para diferentes condições de dispersão .....	49
Figura 5.1 - Espectro Raman da reacção Mini_01: (a) Espectro completo; (b) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão .....	55
Figura 5.2 - Espectro Raman da reacção Mini_02: (a) Espectro completo; (b) e (c) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão.....	57
Figura 5.3 - Espectro Raman da reacção Mini_03: (a) Espectro completo; (b) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão .....	58
Figura 5.4 - Espectro Raman da reacção Mini_04: (a) Espectro completo; (b) e (c) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão.....	60
Figura 5.5 - Espectro Raman da reacção Mini_06: (a) Espectro completo; (b) e (c) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão.....	62
Figura 5.6 - Espectro Raman da reacção Mini_07: (a) Espectro completo; (b) e (c) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão.....	63
Figura 5.7 - Espectro Raman da reacção Mini_08: (a) Espectro completo; (b) e (c) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão.....	65
Figura 5.8 - Espectro Raman da reacção Mini_09: (a) Espectro completo; (b) e (c) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão.....	66



## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Função e fórmula química dos reagentes que constituem as reacções de polimerização em miniemulsão inversa de acrilamida.....	14
Tabela 2.2 - Função e fórmula química dos reagentes que constituem as reacções de polimerização em miniemulsão directa de estireno .....	15
Tabela 2.3 - Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) das bandas características do monómero acrilamida e estireno	23
Tabela 3.1 - Composição das reacções de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa .....	26
Tabela 3.2 - Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) das bandas características do monómero acrilamida (Retirado de Colmán, 2013) .....	32
Tabela 3.3 - Composição das reacções de polimerização de estireno em miniemulsão directa.....	36
Tabela 3.4- Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) das bandas características do monómero estireno.....	39
Tabela 3.5 - Pré-processamento espectral para a elaboração do modelo de calibração para o diâmetro de partículas das reacções de polimerização em miniemulsão directa de estireno .....	44
Tabela 3.6 - Composições e condições das miniemulsões directas para os ensaios de estabilidade .	48

# 1. Introdução

Neste capítulo são abordados os conceitos básicos e as informações existentes na literatura relativas ao tema, nomeadamente os conceitos referentes à polimerização em miniemulsão e às espectroscopias NIR e Raman. É também apresentada uma revisão acerca do controlo do desenvolvimento de reacções de polimerização em miniemulsão usando as duas técnicas espectroscópicas.

## 1.1. Polimerização em Miniemulsão

Em processos de polimerização em miniemulsão, a reacção de polimerização tem lugar dentro de gotículas de monómero previamente formadas, as quais podem ter um diâmetro entre 50 e 500 nm.

O forte cisalhamento das gotículas depende necessariamente do dispositivo de homogeneização escolhido: homogeneizador de ultra-som, rotor-estator e homogeneizadores de alta pressão (Colmán, 2013).

A miniemulsão é criada aquando da aplicação de uma tensão muito forte numa emulsão, que origina uma distribuição de tamanho de gotículas. O monómero tende então a migrar das gotículas menores para as maiores, termodinamicamente mais estáveis (fenómeno de *Ostwald Ripening*). O processo de miniemulsão é, por isso, realizado na presença de um surfactante, que minimiza a coalescência das gotículas, e de um co-estabilizador que retarda a difusão do monómero das gotículas mais pequenas (Schork, 2008).

Neste processo de polimerização podem ser utilizados vários tipos de iniciadores. Sendo que a reacção ocorre no interior das partículas, as quais têm uma elevada área superficial, o iniciador pode ser solúvel tanto na fase aquosa como na fase dispersa (Colmán, 2013).

Ao contrário de outras técnicas de emulsão, o processo de miniemulsão é o mais adequado na polimerização de monómeros bastante hidrofóbicos, dado que cada gota funciona como um reactor *batch*, individualmente (Bunker, 2003).

Ao longo de vários anos, o processo de miniemulsão directa tem sido estudado utilizando água como fase contínua e um surfactante dissolvido na mesma. A fase dispersa, onde se dá a nucleação das gotículas, é composta pelo monómero e por um co-estabilizador e, para formar as nanogotas é utilizado um dispositivo de homogeneização (Colmán, 2013).

Na miniemulsão inversa as fases contínua e dispersa são invertidas, ou seja, são formadas por um monómero/polímero hidrossolúvel, sendo a fase contínua composta por uma fase oleosa (Colmán, 2013).

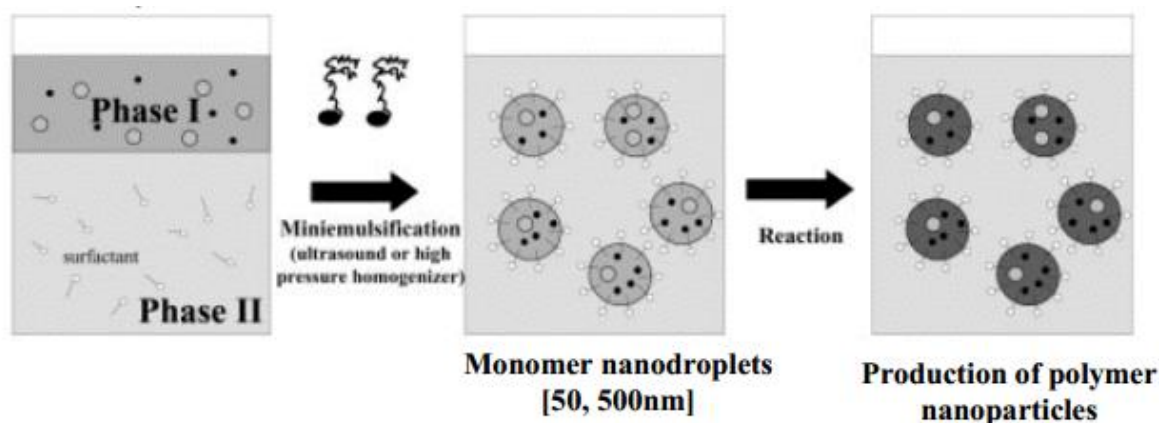


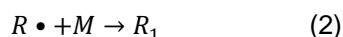
Figura 1.1 - Esquema do processo de polimerização em miniemulsão (Retirado de Chemtob, 2005)

### 1.1.1. Cinética da Reacção

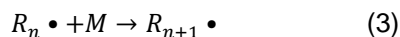
O mecanismo da reacção da polimerização em miniemulsão é o de uma polimerização radicalar, semelhante à da polimerização em suspensão, em emulsão, em solução e em massa. No entanto os processos em emulsão apresentam elevada complexidade, superior ao dos outros processos, devido aos vários acontecimentos que ocorrem simultaneamente nas diferentes fases da reacção, bem como as transferências de massa entre as mesmas.

As principais etapas de uma polimerização radicalar são a seguir descritas (Chicoma, 2009).

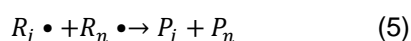
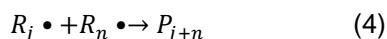
- **Iniciação** – ocorre a decomposição do iniciador (I), geralmente a temperaturas ligeiramente elevadas, fornecendo dois radicais livres ( $R\bullet$ ), os quais reagem com o monómero (M), iniciando uma cadeia polimérica.



- **Propagação** – o radical monomérico,  $R_n$ , reage com o monómero (M) produzindo o radical polimérico,  $R_{n+1}$ , e assim sucessivamente.

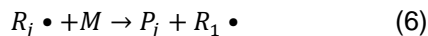


- **Terminação** – nesta etapa ocorre a produção de cadeias polimérica inactivas. A terminação ocorre através de um dos dois tipos de reacções, apresentados nas Equações 4 e 5, as quais envolvem dois radicais formando uma ou duas cadeiras polimérica “mortas”, isto é, sem actividade de propagação. A terminação pode ser por combinação de dois radicais activos que resultam numa única cadeia polimérica (Equação 4) ou por disproporcionação, que ocorre quando os radicais poliméricos ( $R_j\bullet$  e  $R_n\bullet$ ) produzem duas cadeias polimérica inactivas ( $P_j$  e  $P_n$ ) (Equação 5).

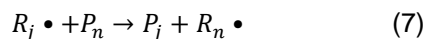


Durante a polimerização podem ocorrer reacções de transferência de cadeia.

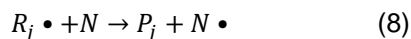
- Transferência de cadeia para o monómero – o radical,  $R_j^\bullet$ , reage com o monómero,  $M$ , gerando o polímero,  $P_j$ , e um radical monomérico com tamanho unitário,  $R_1^\bullet$ .



- Transferência de cadeia para o polímero – o radical polimérico,  $R_j^\bullet$ , reage com o polímero,  $P_n$ , produzindo o polímero,  $P_j$ , e o radical monomérico,  $R_n^\bullet$ .



- Transferência de cadeia para moléculas pequenas – as moléculas pequenas podem ser agentes de transferência de cadeia, agentes modificadores de cadeia, solventes e impurezas. O radical polimérico,  $R_j^\bullet$ , reage com a molécula,  $N$ , originando o polímero,  $P_j$ , e um radical,  $N^\bullet$ , que pode reagir, ou não, com outra molécula de polímero ou monómero.



Ocorrem ainda outros mecanismos de transferência de massa simultaneamente às principais reacções químicas, os quais irão depender das características do sistema em estudo, sendo os mais relevantes (Chicama, 2009):

- Transferência de radicais livres entre as partículas e a fase aquosa – entrada e saída de radicais das partículas;
- Transferência de emulsificante entre a fase aquosa e as partículas de polímero em crescimento;
- Transferência de emulsificante e/ou monómero entre as gotículas de monómero e a fase aquosa;
- Transferência de monómero livre entre a fase aquosa e as partículas polimérica em crescimento.

### 1.1.2. Preparação das Miniemulsões – Dispositivos dispersores

As miniemulsões são produzidas por acção de uma forte força de cisalhamento que quebra as gotículas de monómero da emulsão (micrométricas), tornando-as sub-micrométricas (na ordem dos nanómetros). Essa força é combinada com um sistema surfactante/co-estabilizador que retarda a difusão das gotículas menores para as maiores. Ambos os passos são necessários, assim, no caso da não existência da forte força de cisalhamento a miniemulsão torna-se numa emulsão, evidenciando o facto de que somente o sistema surfactante/co-estabilizador não é suficiente para gerar gotas sub-micrométricas e levar à nucleação no interior das gotículas de monómero (Colmán, 2008).

A emulsificação inicia-se com uma pré-mistura das fases líquidas que contêm o surfactante e o co-estabilizador. Primeiramente, ocorre a deformação e ruptura das gotas, que aumenta a área superficial e específica da emulsão e, posteriormente, dá-se a sua estabilização, por acção do surfactante.

Actualmente existem diferentes equipamentos disponíveis para dispersar a miniemulsão. Os mais importantes são os homogeneizadores do tipo ultra-som e do tipo rotor-estator.

Os homogeneizadores do tipo ultra-som produzem ondas ultra-sónicas que quebram as gotas por cavitação, no entanto, devido ao reduzido campo de actuação das ondas, são utilizados para pequenos volumes, maioritariamente (Colmán, 2008).

Os homogeneizadores do tipo rotor-estator produzem as gotículas sub-micrométricas forçando a emulsão a passar por aberturas muito pequenas, existentes no estator, a velocidades muito elevadas, na gama dos 3,5 a 25 krpm. Assim, a intensidade da força de cisalhamento será directamente proporcional à velocidade de rotação (Schork, 2005).

Ouzineb *et al.* (2006) fizeram uma comparação de uma miniemulsão homogeneizada com um dispersor do tipo rotor-estator e outra homogeneizada com um do tipo ultra-som. Observou-se que, para ambos os dispersores, houve um decréscimo no diâmetro médio das gotas em função do tempo de dispersão, evidenciando assim a importância da formulação do sistema surfactante/co-estabilizador.

Colmán (2013) citou diversos autores, os quais testaram os dois tipos de dispersores (rotor-estator e ultra-sónico) e verificou-se que o tamanho das gotículas obtido por um dispositivo do tipo rotor-estator é maior do que o obtido com um dispositivo ultra-sónico.

### **1.1.3. Fenómenos envolvidos – Ostwald Ripening e coalescência – Tipo de co-estabilizador e surfactante**

Os mecanismos envolvidos nas miniemulsões directa e inversa são os mesmos e ambas as miniemulsões são produzidas por acção de uma forte força de cisalhamento que quebra as gotículas de monómero da emulsão (micrométricas), tornando-as sub-micrométricas. Essa força é combinada com um sistema surfactante/co-estabilizador que retarda a difusão das gotículas menores para as maiores (Schork, 2005).

A adição do surfactante reduz a tensão superficial de um líquido e ajuda na formação de emulsões. Estes podem ser do tipo iónico ou não iónico. Na miniemulsão o surfactante tem como principal função retardar o fenómeno de coalescência das gotículas, o qual ocorre quando duas ou mais gotas se encontram tão próximas que tendem a juntar-se, de modo a formarem uma gota maior (Colmán, 2008).

O surfactante, na polimerização em miniemulsão, deve reunir as seguintes condições (Colmán, 2008):

- Possuir uma estrutura específica com grupos polares e apolares;
- Ser mais solúvel na fase aquosa do que na fase orgânica;

- Adsorver fortemente e não ser deslocado com facilidade quando duas gotas colidem;
- Reduzir a tensão interfacial para  $5 \times 10^{-3}$  N/m ou menos;
- Serem não tóxicos e seguros de manusear.

Os co-estabilizadores devem ser altamente insolúveis na fase aquosa da miniemulsão, de modo a não sofrerem difusão para fora das gotículas de monómero, e também devem ser altamente solúveis nestas. A difusão de monómero das gotículas pequenas, traduz-se num aumento da concentração de co-estabilizador, e consequente aumento da energia livre. Desta forma, a utilização de co-estabilizadores previne o fenómeno de *Ostwald Ripening* (degradação difusional), fenómeno esse que é descrito pela difusão das gotículas menores de monómero para as maiores, ajudando a manter a estabilidade nas gotas pequenas durante a polimerização (Colmán, 2013; Schork, 2005).

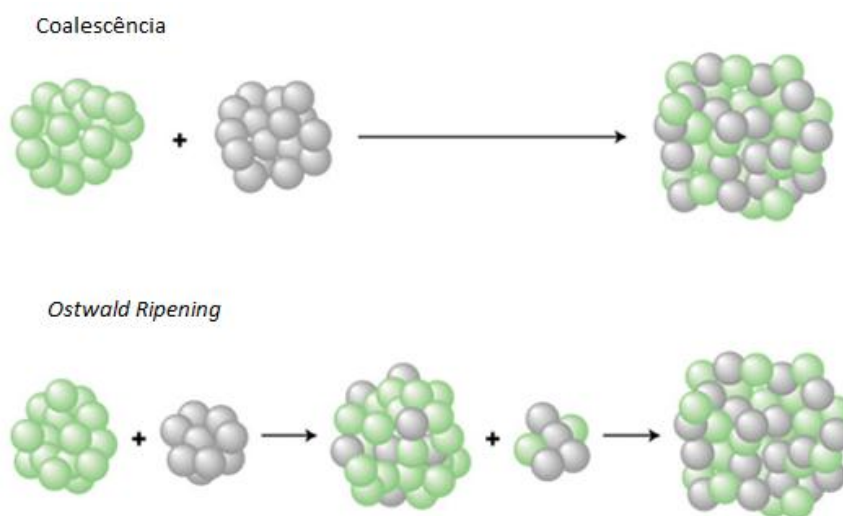


Figura 1.2 - Esquema ilustrativo onde se distingue os fenómenos de coalescência e de *Ostwald Ripening* (Adaptado de Bowker, 2002)

#### 1.1.4. Iniciadores

Na polimerização em miniemulsão podem ser utilizados diferentes tipos de iniciadores. Dado que a reacção ocorre nas gotículas submicrométricas de monómero e que estas possuem uma elevada área superficial total, os iniciadores podem ser solúveis tanto na fase aquosa como na fase orgânica.

O uso de iniciadores organossolúveis, além de minimizar o mecanismo de degradação difusional (*Ostwald Ripening*), favorece a nucleação no interior das gotículas ao invés da nucleação micelar e/ou homogénea [1]. Por outro lado, segundo Antonietti *et al.* (2002), pode ocorrer o fenómeno de terminação bimolecular “instantânea” dos pares de radicais formados na decomposição dos iniciadores organossolúveis dentro das gotículas submicrométricas de monómero.

Cai *et al.* (2007) estudaram o efeito dos iniciadores persulfato de potássio (KPS) e 2,2-azo-bis-isobutinitrilo (AIBN) nos mecanismos envolvidos nos sistemas de polimerização em miniemulsão de estireno e acrilato de butilo, usando metacrilato de estearilo como co-estabilizador reactivo. Verificou-se que, enquanto nas reacções com KPS, a nucleação das gotas e a nucleação homogénea das partículas de polímero ocorrem simultaneamente, nas reacções com AIBN, a nucleação das

partículas de polímero ocorre, exclusivamente, pelo mecanismo de nucleação das gotas de monómero.

## **1.2. Técnicas Espectroscópicas**

A utilização das espectroscopias na região do infravermelho próximo (NIR) e de Raman permitem um controlo em linha (*in situ*) e em tempo real das reacções, além de serem técnicas não destrutivas.

Actualmente, qualquer técnica espectroscópica é uma ferramenta de grande importância na análise qualitativa e quantitativa de fenómenos físico-químicos e de substâncias que se podem encontrar na indústria química (Colmán, 2013; Chicoma, 2009).

### **1.2.1. Espectroscopia no Infravermelho (IR)**

Baseia-se na incidência de um fóton, de energia semelhante à vibração característica correspondente à região espectral no infravermelho, sobre um composto cujas moléculas possam alterar o seu estado vibracional, absorvendo a radiação correspondente à diferença de energia do seu estado fundamental e excitado.

Esta espectroscopia tem como objectivo determinar os grupos funcionais de um dado material (Colmán, 2013).

Sherman afirma que a região espectral do infravermelho compreende, aproximadamente, a radiação com número de onda no intervalo de  $13000\text{ cm}^{-1}$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ .

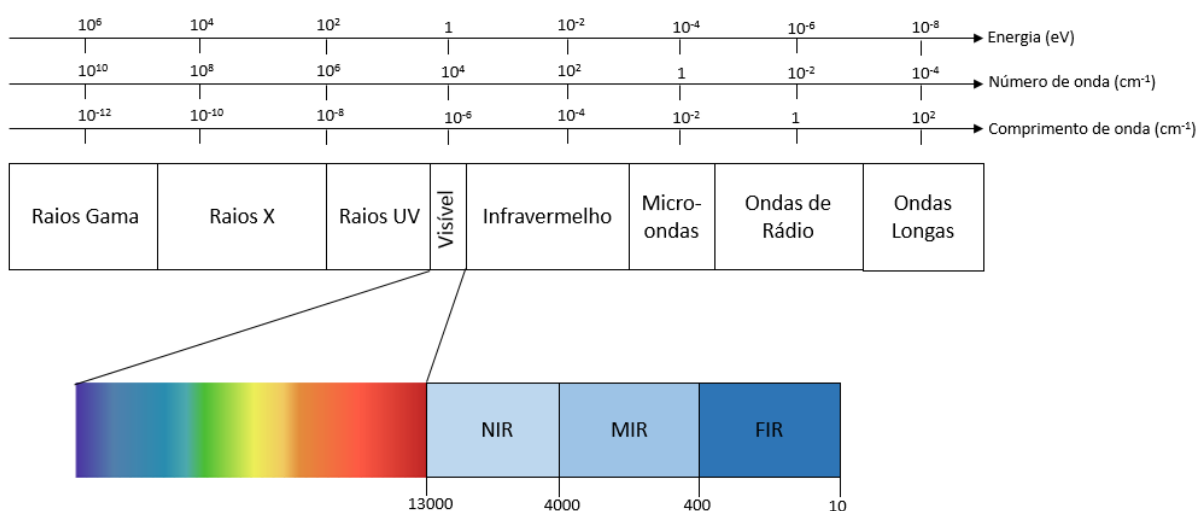


Figura 1.3 - Localização da espectroscopia NIR no espectro de radiação electromagnética (Adaptado de Chicoma, 2009)

Por ser uma faixa espectral extensa e com diversas transições é conveniente dividi-la em três conjuntos: infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*) compreendido entre 13000 cm<sup>-1</sup> e 4000 cm<sup>-1</sup>; infravermelho médio (MIR, do inglês *Medium Infrared*), na gama dos 4000 cm<sup>-1</sup> até aos 400 cm<sup>-1</sup>, que proporciona a explicação estrutural de moléculas orgânicas puras; infravermelho afastado (FIR, do inglês *Far Infrared*), na faixa dos 400 cm<sup>-1</sup> até 10 cm<sup>-1</sup>, que está associado ao movimento rotacional dos átomos e é frequentemente utilizado para complexos inorgânicos.

A principal diferença entre as técnicas aplicadas em diferentes regiões do infravermelho (NIR, MIR e FIR) é a identificação local ou global da estrutura molecular, assim, a reprodutibilidade das medições, a perda de sinal-ruído e a qualidade integral das medições são consideradas simultaneamente quando se selecciona o método espectroscópico para análise quantitativa (Chicoma, 2009).

#### 1.2.1.1. Espectroscopia NIR

A utilização da espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) teve um elevado crescimento nos últimos anos, tanto em laboratórios académicos como industriais, devido ao facto dos seus espectros conterem uma ampla informação química sobre os compostos analisados. Sendo que compreende a região espectral cujo número de onda está compreendido entre 13000 cm<sup>-1</sup> e 4000 cm<sup>-1</sup>, podem ser visualizadas muitas ligações moleculares, tais como (Colmán, 2013; Chicoma, 2009):

- C=O de aldeídos, amidas, ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas;
- C-H de aldeídos, alcanos, alcenos, alcinos e compostos aromáticos;
- C-N de aminas alquílicas e aromáticas;
- C-O de álcoois, ésteres e éteres;
- N-H de aminas e amidas;
- NO<sub>2</sub> de compostos nitrogenados;
- O-H de álcoois e ácidos carboxílicos.



- Vantagens e limitações

A espectroscopia NIR é de bastante utilização em vários campos da investigação, quer como ferramenta de caracterização de compostos, quer como técnica de controlo de reacções. Na área dos polímeros, esse sucesso deve-se ao seguinte:

- O uso de uma sonda imersa no reactor permite a obtenção de medidas rápidas sem necessidade de recorrer à amostragem, o que evita a destruição ou a modificação do produto já que o conserva no seu estado valioso, contrariamente às amostras laboratoriais que, geralmente, têm que ser eliminadas;
- O controlo remoto garante a segurança do operador perante substâncias tóxicas ou corrosivas, pois não é necessário manusear a amostra. Permite também que partes do equipamento mais frágeis sejam colocadas longe do ambiente agressivo, através de fibras ópticas;
- Redução dos custos envolvidos na amostragem e na análise.

Contudo, existem algumas limitações associadas a esta técnica, nomeadamente em sistemas na presença de água, dado que esta pode apresentar bandas largas e sobrepostas, requerendo, portanto, a utilização de técnicas complementares de calibração multivariada (Chicoma, 2009).

- Métodos de medição de NIR

Um dos factores mais importantes que afectam as medições de NIR é o próprio estado da amostra.

Para amostras no estado líquido são mais frequentes as medições por transmitância, que acontece quando a luz incide num dos lados da amostra e é transmitida do outro lado para o detector.

No caso das emulsões, a técnica mais utilizada é uma combinação entre transmitância e reflexão, denominada por transfectância.

Dependendo do tipo de amostra podem também encontrar-se técnicas de interactância e transmitância através de um meio espelhado (reflectância) (Chicoma, 2009).

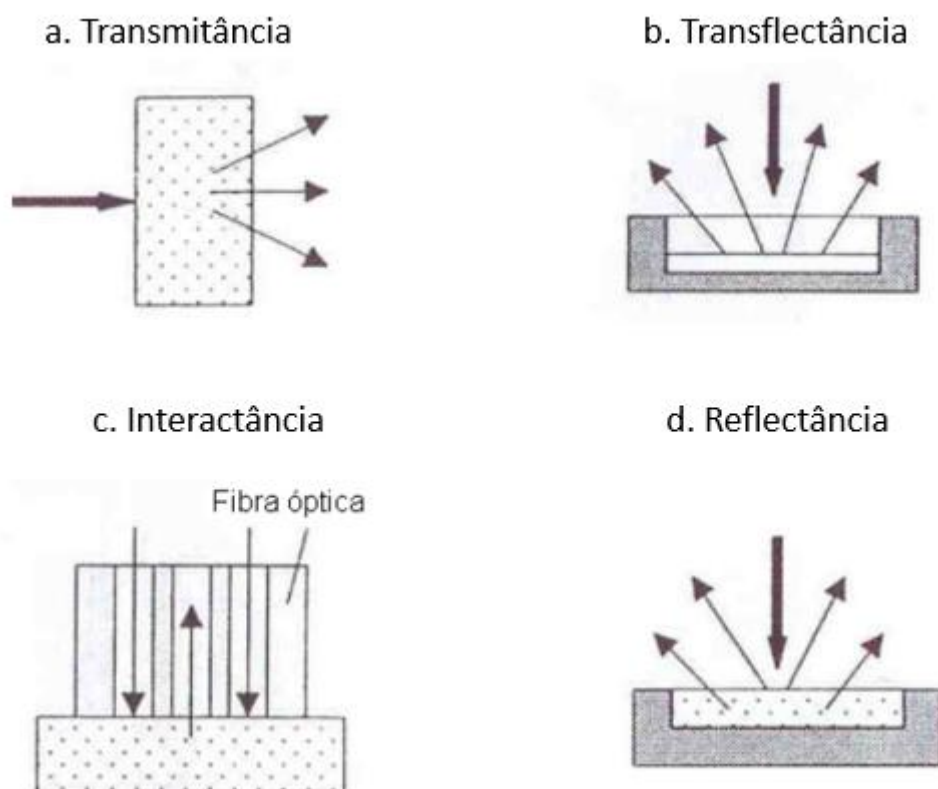


Figura 1.4 - Métodos de medição de NIR (Adaptado de Siesler, 2002)

- Calibração do modelo

Devido à quantidade de informação contida nos espectros de NIR, torna-se necessário o uso de ferramentas quimiométricas para a análise quantitativa.

Segundo Vieira (2000), “a calibração é definida como o conjunto de procedimentos necessários para selecionar e correlacionar, por intermédio de meios empíricos, os dados obtidos por um instrumento junto com um método de referência, de modo a que o sinal do instrumento sob calibração indique, de uma forma precisa, qualquer variação ou propriedade física da amostra”.

Para se obter um modelo de calibração preciso e capaz de abranger a inclusão de novas amostras no grupo em análise, são necessários alguns procedimentos em particular (Colmán, 2013):

- A escolha do grupo de calibração deve ser efectuada, sempre que possível, durante o processo;
- As amostras selecionadas devem ser analisadas por um método de referência e, se possível, deve ser evitado qualquer tipo de degradação;
- Devem ser incluídas no grupo de calibração amostras que introduzam variações espectrais significativas e que cubram uma gama de concentração mais ampla para, posteriormente, serem analisadas na validação, o que ajudará a criar um modelo mais estável;
- Conter um número suficiente de amostras para definir estatisticamente a relação entre as variações espectrais e a concentração ou propriedades do componente, segundo Simões(2008).

- Pré-processamento dos dados espectrais

Uma vez escolhido o grupo de amostras de calibração torna-se necessário o processamento dos espectros.

Os espectros são normalmente obtidos para apurar a reprodutibilidade de cada amostra de calibração, logo, no caso de existirem espectros da mesma amostra que não sejam idênticos, é fundamental realizar um pré-processamento dos dados, a fim de os tornar semelhantes (Colmán, 2013).

Chicoma (2009) referiu algumas variações que podem ocorrer na aquisição de espectros num sistema de emulsão:

- Interação complexa entre os componentes da amostra – gotas de monómero, formação das partículas, interação entre as fases aquosa, monomérica e polimérica;
- Dispersão de luz em amostras sólidas ou líquidas turvas;
- Medições com uma reprodutibilidade pobre;
- Distorções causadas pelo *hardware* do equipamento – deslocamento da linha de base, deslocamento do comprimento de onda, efeitos de não-linearidade do detector, ruído no detector, etc.).

Os métodos mais utilizados na eliminação, redução ou padronização dos efeitos acima referidos nos espectros, sem contudo alterar a informação espectroscópica nele contida

são os de SCO (do inglês, *Subtraction Constant Offset*), vector de normalização, correcção de espalhamento múltiplo e o cálculo da segunda derivada, o qual melhora os espectros retirando-lhes o ruído. As definições desses métodos são a seguir apresentadas (Colmán, 2013; Chicoma, 2009):

- *Subtraction Constant Offset* – desloca o espectro de forma a definir o valor mínimo de absorvância como zero;
- Vector Normalização – calcula o valor médio das intensidades e subtrai-o ao espectro, portanto a soma dos quadrados das intensidades (Y) é calculada e o espectro é dividido pela raiz quadrada dessa soma;
- Correcção de Espalhamento Múltiplo (MSC) – executa uma transformação linear de cada espectro para corresponder melhor à média do conjunto de espectros. Este método é frequentemente utilizado para espectros medidos por reflectância;
- Segunda Derivada – calcula a segunda derivada do espectro, dando ênfase às variações mais acentuadas. Assim, oscilações de linha de base e picos sobrepostos são resolvidos (Vieira, 2000).

- Métodos de calibração multivariáveis

Os métodos de calibração multivariáveis encontrados na literatura são o método de regressão linear múltipla, MLR (Simões, 2008), o método da análise/regressão de componentes principais, PCA/PCR,

o método dos mínimos quadrados parciais, PLS (Colmán, 2013; Chicoma, 2009) e o método das redes neurais artificiais, ANN.

O método dos mínimos quadrados parciais, PLS, é idêntico ao método da análise/regressão de componentes principais, PCA/PCR, e ambos são considerados eficientes a lidar com ruídos experimentais, co-linearidades e não-linearidades. Estes dois métodos analisam o espectro num todo, no entanto requerem apenas o foco de interesse no conjunto de calibração. Todas as variáveis são incluídas nos modelos PCR ou PLS, o que torna a calibração mais simples, permitindo que se realize mesmo na presença de interferentes, sem necessidade de conhecer o número e a natureza dos mesmos. São métodos robustos, portanto, mesmo com a inclusão de novas amostras no modelo de calibração, os seus parâmetros permanecem praticamente inalteráveis.

Por todas as razões acima referidas, o método do PLS tem vindo a tornar-se uma ferramenta extremamente útil em muitas vertentes da química, nomeadamente a físico-química, a química analítica, a química medicinal, a química ambiental, bem como no controlo de muitos processos industriais (Colmán, 2013).

### **1.2.2. Espectroscopia de Raman**

Patnaik *et al.*(2004) afirma que a espectroscopia Raman é uma técnica utilizada na determinação de estruturas moleculares e composições de materiais orgânicos e inorgânicos. As amostras são, geralmente, analisadas no estado sólido ou líquido, para que a análise seja facilitada e somente é necessária uma quantidade mínima de amostra, na ordem dos décimos de grama

Os ensaios de medição de Raman consistem numa amostra iluminada por uma alta energia monocromática. Alguns dos fótons incidentes colidem com moléculas da amostra que se espalham em todas as direcções, sem sofrerem alterações no nível de energia, isto é, a maioria das colisões é elástica, logo a frequência de luz espalhada ( $\nu$ ) é igual à da luz inicial ( $\nu_0$ ). Este fenómeno é conhecido como *Rayleigh Scattering*.

Paralelamente, outro fenómeno pode ocorrer, denominado Efeito Raman, que se explica pela colisão inelástica entre o fóton incidente e a molécula. A excitação da mesma pode conduzir a um aumento no seu estado de energia vibracional – Linhas de Stokes – ou à perda de energia – Linhas Anti-Stokes. A diferença entre a radiação incidente e a radiação dispersa produz o espectro vibracional de interesse.

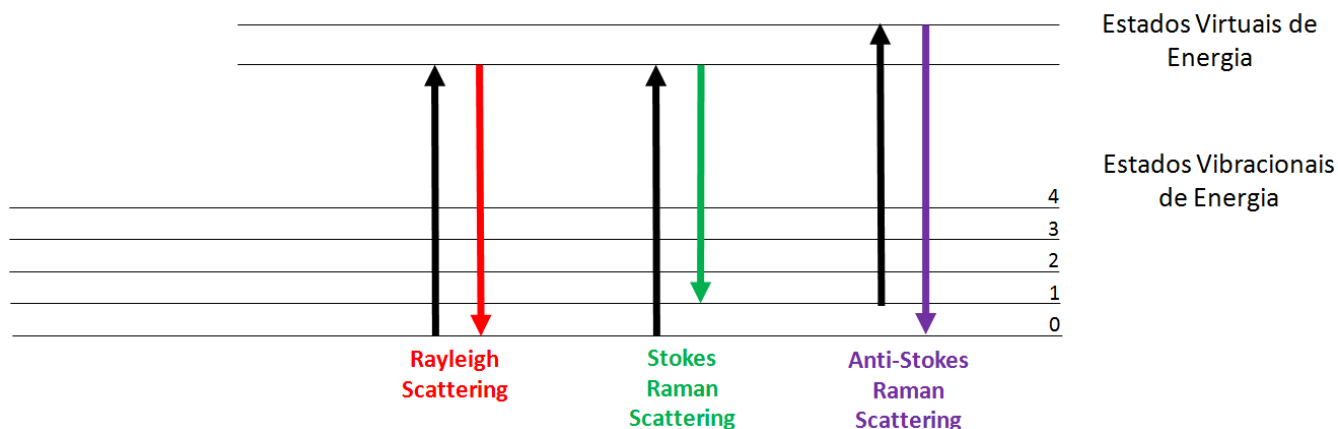


Figura 1.5 - Esquema dos mecanismos de espalhamento na espectroscopia Raman (Adaptado de Colmán, 2013)

### 1.3. Controlo de Reacções de Polimerização em Emulsão e Miniemulsão

Com o objectivo de minimizar desvios na qualidade do produto final e/ou o tempo de reacção, que reduz os custos de operação, surge a necessidade de controlar o processo com precisão (Chicoma, 2009).

Chien *et al.* (1990) e Kammona *et al.* (1999) apresentaram várias técnicas para o controlo de processos de polimerização, tais como a calorimetria, a densimetria, medidas feitas por ultra-som, índice de refração, cromatografia gasosa, viscosimetria, cromatografia de exclusão molecular, difracção dinâmica de luz.

De acordo com Callis (1997) os sensores podem ser classificados em “off-line”, “at-line”, “on-line”, “in-line”.

Os sensores “off-line” e “at-line” são utilizados como amostras manuais através de válvulas de amostragem, sendo analisados posteriormente. A diferença entre os dois tipos de sensores referidos é a reportagem de resultados, a utilização de equipamentos e o seu tempo de análise, que é bastante maior nos sensores do tipo “off-line”. Tal facto torna-os pouco utilizados no controlo de processos, sendo úteis apenas como medidas de especificação técnica (controlo de qualidade final) e como dados de referência (validação de outros métodos) (Chicoma, 2009).

Os sensores do tipo “on-line” são utilizados para recolher amostras directamente do fluido do processo através de uma tubagem, continua ou periodicamente. As amostras passam por uma célula de medição e, posteriormente, retornam ao processo ou são descartadas do mesmo (Chicoma, 2009).

Dentro do conjunto dos sensores “on-line” encontram-se os “in-line”, nos quais o sensor analítico se encontra em contacto directo com a linha do processo, *in-situ*, interagindo directamente com o fluido que se deseja analisar. A vantagem deste processo é conseguir-se um intervalo de tempo entre análises bastante baixo. No entanto, a interacção directa com o fluido processual pode dar origem a desgaste e obstrução do sensor (Chicoma, 2009).

As técnicas espectroscópicas NIR e Raman são bastante úteis na avaliação e controlo de dados importantes em polimerização, tais como a conversão e o diâmetro de partículas, tendo em vista a obtenção de um produto com uma utilização específica (Colmán, 2013).

Santos *et al.* (1999) estudaram a polimerização de estireno e utilizaram a técnica de espectrofotometria em linha na determinação do tamanho de partículas. Neste estudo verificaram que os espectros de NIR são extremamente sensíveis a modificações nas condições operatórias, portanto conseguiram recolher informações sobre a evolução da distribuição de tamanho de partículas ao longo da polimerização, bem como da estabilidade da suspensão.

Vieira (2000) avaliou a viabilidade da utilização de controlo em linha por espectroscopia NIR das concentrações de monómero residual de metacrilato de metilo e acrilato de butilo, bem como da concentração do polímero durante a polimerização.

Timothy *et al.* (2002) estudaram a polimerização em miniemulsão directa do estireno e do acrilato de butilo através de espectroscopia de Raman. Após dispersão com um dispersor do tipo ultra-som a miniemulsão foi dividida em duas partes, em que uma delas foi alimentada a um reactor de tanque agitado juntamente com a sonda Raman e a outra foi misturada com parte da alimentação da emulsão e novamente homogeneizada, e assim sucessivamente. O esquema executado permitiu obter uma miniemulsão livre de coalescência, mais do que num regime *batch*. A metodologia utilizada pelos autores no tratamento dos dados espectrais passou pela integração dos picos da dupla ligação vinílica em relação ao grupo funcional em estudo, o anel benzénico, e a avaliação do decréscimo da curva conseguida. Para a obtenção do perfil de conversão foram relacionados os dados do espectro C=C/grupo funcional com a conversão final obtida por gravimetria. Tendo em conta que foram conseguidos bons resultados com o anel aromático como referência, os autores concluíram que a espectroscopia Raman possui uma forte capacidade no controlo de reacções de polimerização.

Fevotte (2002) estudou o controlo em linha da conversão de uma polimerização em solução de metacrilato de metilo, utilizando a espectroscopia NIR. O modelo de calibração foi gerado pelo método PLS (regressão de mínimos quadrados parciais) para relacionar os dados espectrais com a conversão medida por gravimetria. Com os resultados obtidos verificou-se que o controlo *on-line* feito com a espectroscopia NIR foi preciso e versátil.

## 2. Materiais e Métodos

O objectivo deste capítulo é a apresentação dos diversos métodos da obtenção de miniemulsões estáveis. São descritos os materiais, reagentes e equipamentos utilizados no decorrer dos ensaios experimentais, bem como as metodologias utilizadas no tratamento dos dados de espectrometria NIR e Raman.

### 2.1. Reagentes

As miniemulsões inversas foram preparadas utilizando, como fase contínua, o Ciclohexano (CH) com 99% de pureza da marca SYNTH. Foram testados os emulsificantes Span60, um monoestearato de sorbitan não-iónico, fornecido pela empresa Oxiten, e o Poliglicerol Polirricinoleato (PP1), não-iónico da família dos gliceróis, fornecido pela empresa Daymers. A fase dispersa é composta por água destilada, pelo monómero acrilamida, fornecido pela *Fluka Analytical* de pureza 98% e cloreto de sódio, com grau de pureza P.A. da marca SYNTH, o qual previne a *degradação de Ostwald*, agindo como co-estabilizador.

Relativamente às miniemulsões directas, a fase contínua é constituída por água e pelo emulsificante lauril sulfato de sódio – SLS- da marca *Vetec* e 90% de pureza, e a fase contínua contem o monómero estireno, da BASF, e hexadecano, SIGMA ALDRICH, que actua como co-estabilizador.

Como iniciador testou-se o persulfato de potássio (KPS) dissolvido em água e bicarbonato de sódio, ambos fornecidos pela empresa SYNTH.

Nas tabelas seguintes mostram-se as funções e fórmulas químicas de todos os reagentes que constituem os dois tipos de miniemulsões realizados neste trabalho.

Tabela 2.1 - Função e fórmula química dos reagentes que constituem as reacções de polimerização em miniemulsão inversa de acrilamida

Miniemulsão Inversa		
Reagente	Função	Fórmula Química
Água	Fase dispersa	H <sub>2</sub> O
Cloreto de Sódio	Co-estabilizador	NaCl
Acrilamida	Monómero	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO
Polivinilpirrolidona	Agente Reticulante	(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub>
Ciclohexano	Fase contínua	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
Poliglicerol Polirricinoleato	Surfactante	-
Span 60	Surfactante	-
Persulfato de Potássio	Iniciador	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Bicarbonato de Sódio	Agente tampão	NaHCO <sub>3</sub>

Tabela 2.2 - Função e fórmula química dos reagentes que constituem as reacções de polimerização em miniemulsão directa de estireno

Miniemulsão Directa		
Reagente	Função	Fórmula Química
Estireno	Monómero	$C_8H_8$
Hexadecano	Co-estabilizador	$C_{16}H_{34}$
Poliestireno	Co-estabilizador	$(C_8H_8)_n$
Água	Fase contínua	$H_2O$
Lauril Sulfato de Sódio	Surfactante	$C_{12}H_{25}NaO_4S$
Persulfato de Potássio	Iniciador	$K_2S_2O_8$
Bicarbonato de Sódio	Agente tampão	$NaHCO_3$

## 2.2. Protocolo Experimental

Inicialmente prepara-se a fase contínua da miniemulsão, dissolvendo o surfactante no meio contínuo durante 20 minutos e à temperatura ambiente, através de agitação magnética. Paralelamente prepara-se a fase dispersa dissolvendo o monómero e o co-estabilizador, novamente com agitação magnética durante 20 minutos. Simultaneamente, prepara-se a solução de iniciador que, no caso da miniemulsão directa, se dissolve em bicarbonato de sódio e água com agitação magnética, e se adiciona ao reactor aquando do alcance da temperatura desejada. Ao contrário da miniemulsão inversa, na qual o iniciador se adiciona à fase dispersa que contém água.

A fase dispersa é, posteriormente, adicionada à fase contínua e estas são agitadas magneticamente por mais 20 minutos. Após este processo utiliza-se o dispersor *Ultra Turrax* (IKA T25) para dispersar a miniemulsão. Na miniemulsão inversa a agitação é feita durante 5 minutos a 20000 rpm e, na miniemulsão directa, durante 10 minutos a 17000 rpm. Esta dispersão é realizada num *beaker* de vidro de 500 ml imerso num banho de gelo, de forma a evitar que a temperatura do meio aumente demasiado, devido à energia gerada pelo *Ultra Turrax*.

Com o intuito de obter miniemulsões estáveis, realizou-se um teste de estabilidade variando a velocidade e o tempo de dispersão no *Ultra Turrax*, para ser aplicado nas miniemulsões directas de estireno. O resultado mostrou que a miniemulsão mais estável incidiu na que foi dispersa a 17000 rpm e durante 10 minutos, sendo esses os parâmetros seguidos na preparação das reacções de polimerização em miniemulsão directa de estireno. Relativamente à polimerização de acrilamida, esta foi dispersa a 20000 rpm durante 5 minutos, segundo os parâmetros de dispersão obtidos no trabalho de Colmán (2013).

A miniemulsão é então adicionada a um reactor encamisado de 250 ml, munido de banho termostático, para favorecer a circulação de água na camisa e de um condensador, de forma a impedir a evaporação, quer do ciclohexano ou da água, quer do monómero. O reactor possui também uma purga de azoto, que tem como função eliminar o oxigénio do sistema, que pode servir como inibidor da reacção de polimerização. Quando atingida a temperatura de reacção desejada adiciona-se o iniciador organossolúvel.



## 2.3. Unidade Experimental

Neste capítulo são apresentados os equipamentos utilizados na preparação das miniemulsões, bem como todo o sistema das reacções de polimerização.

### 2.3.1. Preparação das miniemulsões

Na preparação das miniemulsões utiliza-se um homogeneizador mecânico, do tipo rotor estator - *Ultra Turrax* (IKA T25). O equipamento possui um sistema de cisalhamento capaz de produzir um fluxo turbulento numa faixa de velocidades de 3000 a 25000 rpm.



Figura 2.1 - Ilustração do Ultra Turrax IKA T25

### 2.3.2. Reacções de Polimerização em Miniemulsão

Para as reacções de polimerização efectuadas num reactor de 250 ml utiliza-se um sistema constituído por:

- Reactor de vidro borossilicato (DIST), tipo tanque agitado, encamisado, e com um volume interno de 250 ml;
- Banho termostático (TECNAL) para controlo da temperatura do meio reaccional, através da circulação de água na camisa do reactor;
- Agitador magnético para promover a mistura do meio reaccional;
- Termómetro acoplado a uma das tubuladuras de entrada do reactor;
- Condensador, que tem como função evitar o arraste da fase contínua;
- Sonda de controlo remoto de NIR (HELLMA).



Figura 2.2 - Ilustração da montagem do reactor, bem como todos os equipamentos necessários

### 2.3.3. Caracterização

A caracterização das partículas poliméricas obtidas pela técnica de polimerização realizada é essencial neste trabalho, pois permite compreender e avaliar a influência de diversos parâmetros da reacção nas características do produto final, tais como, concentração de surfactante e de iniciador, temperatura da reacção, etc.

Na primeira meia hora do processo de polimerização recolhem-se amostras de 5 em 5 minutos, e na segunda meia hora recolhem-se de 10 em 10 minutos. Na segunda hora recolhem-se de 15 em 15 minutos e na terceira hora de 30 em 30 minutos. Por fim, recolhe-se uma última amostra aos 240 minutos de reacção. Posto isto, são colectadas 17 amostras para gravimetria, difracção dinâmica de luz e espectroscopia de Raman, sendo que a espectroscopia NIR é directamente recolhida do meio reaccional.

Contrariamente ao número ideal de amostras pretendidas (as dezassete acima referidas), nos resultados apresentados no Capítulo 3 são apresentados, no máximo, doze pontos experimentais, devido à dificuldade de retirar amostras de 5 em 5 minutos, na primeira meia hora de reacção.

#### 2.3.3.1. Análise gravimétrica para determinação da conversão

A conversão de monómero em polímero é determinada utilizando a análise gravimétrica. Para isso, é pesada uma quantidade significativa de látex juntamente com uma solução inibidora da reacção, composta por acetona e 1% de hidroquinona. Posteriormente, as amostras são levadas a uma estufa (Fanem Brasil 315 SE) durante 24 horas, estufa essa que é dotada de ventilação forçada, à temperatura de 60 °C.

As amostras são pesadas novamente e a conversão é calculada com recurso à seguinte equação:

$$X = \frac{M_{\text{sólido seco}}}{\varphi \cdot M_{\text{látex}}} \quad (9)$$

Onde  $\varphi$  é a fracção inicial de monómero.

### 2.3.3.2. Determinação do diâmetro de partículas

O diâmetro médio das partículas foi conseguido através do equipamento *Beckman Coulter N4 Plus*, o qual utiliza a técnica de dispersão dinâmica de luz.

A preparação das amostras é feita diluindo o látex em ciclohexano, no caso da miniemulsão inversa, ou em água, na miniemulsão directa, numa proporção adequada à escala de leitura do equipamento.

### 2.3.3.3. Técnicas espectroscópicas

As técnicas utilizadas na análise de espectroscopia vibracional, Raman e Infravermelho Próximo (NIR), foram utilizadas no acompanhamento das reacções realizadas.

#### A. Espectroscopia vibracional – Raman

O espectrómetro utilizado é da marca *Brucker* e modelo IFS 28/N e está equipado com um feixe de quartzo. Os espectros de Raman com transformada de Fourier foram adquiridos num módulo FRA 106/s. A faixa espectral está compreendida entre 100 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e tem uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Tem uma frequência de laser de 9395,4  $\text{cm}^{-1}$  e uma potência de 510 mW.

Foram recolhidas amostras, contendo 2 ml de látex, em diversos instantes ao longo da reacção, para análise *off-line*, 24 horas depois.

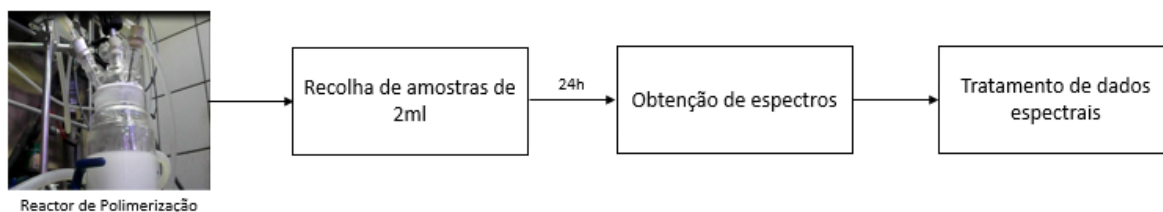


Figura 2.3- Esquema do processo de recolha de espectros de Raman

#### B. Espectroscopia de Infravermelho Próximo – NIR

O equipamento utilizado é o mesmo que se utiliza para colectar os espectros de Raman. Neste caso, está equipado com uma sonda de NIR da marca *Hellma* modelo 661.662-NIR, que utiliza o sistema de transflectância e caminho óptico total de 1mm. O laser é constituído por Hélio-Néon e possui uma potência de 1 MW com uma faixa de frequência de 13000-4000  $\text{cm}^{-1}$  e uma resolução de 32  $\text{cm}^{-1}$ . O equipamento tem a capacidade de obter 3 espectros por minuto. Posteriormente, as informações são tratadas num computador munido com o software OPUS versão 3.1, o qual auxiliará no processamento dos dados.

A sonda NIR é submersa no meio reaccional ao longo do processo, permitindo assim uma análise e caracterização *on-line* dos dados. Recolhem-se uma média de três espectros por minuto, portanto obtém-se um total de, aproximadamente, 720 espectros numa reacção de quatro horas.

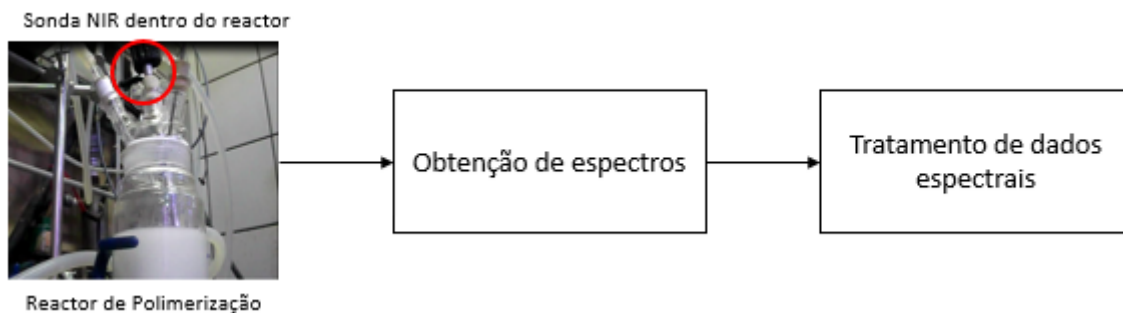


Figura 2.4 - Esquema do processo de recolha de espectros NIR

#### 2.3.4. Teste de estabilidade da miniemulsão directa

O teste de estabilidade da miniemulsão foi realizado através de seis ensaios, nos quais se fixaram as composições das miniemulsões, variando a velocidade de dispersão no *Ultra Turrax* e o tempo de dispersão.

Após o tempo de dispersão retiram-se duas amostras de miniemulsão, uma delas para a leitura do diâmetro médio de partículas, no *Coulter N4 Plus*, durante 2 horas com medições de 5 em 5 minutos; a outra amostra é analisada durante 2 horas no Turbiscan (Lab Expert), aparelho que analisa a estabilidade das emulsões, através da dispersão de luz.

O processo para obtenção de resultados da análise de estabilidade é ilustrado na Figura 2.5.

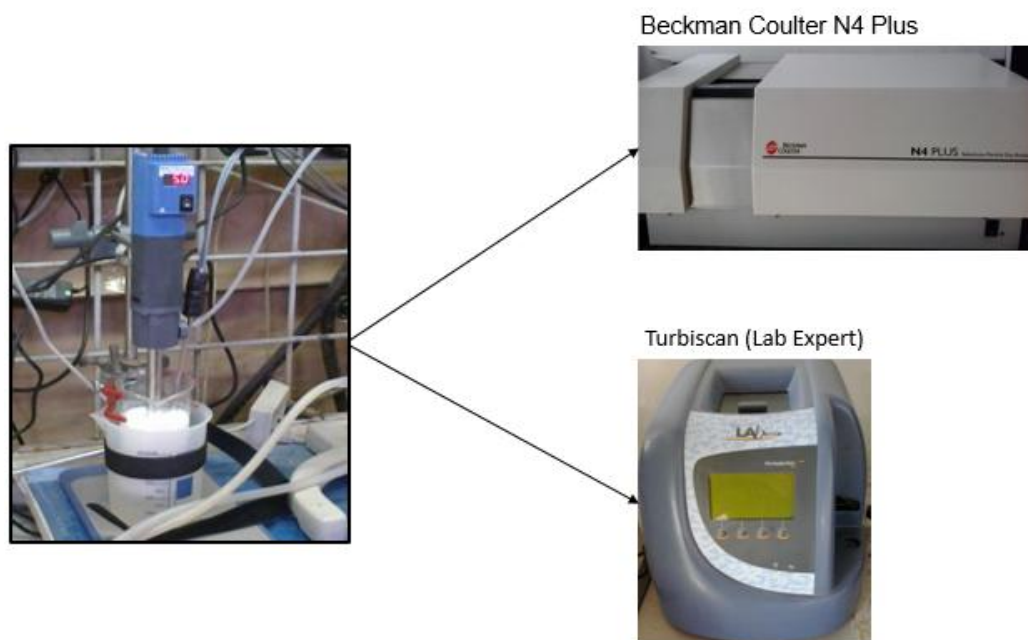


Figura 2.5 - Esquema do processo para obtenção de resultados da análise de estabilidade das miniemulsões directas

No Turbiscan, a amostra de miniemulsão a analisar é adicionada a uma célula de vidro com forma cilíndrica. A fonte de luz que percorre a célula é um díodo electroluminescente na gama do infravermelho próximo. Existem dois sensores ópticos que recebem, tanto a luz transmitida através da

amostra, como a luz retroespalhada pela amostra. (Turbiscan Lab User Guide), como mostra a Figura 2.6.

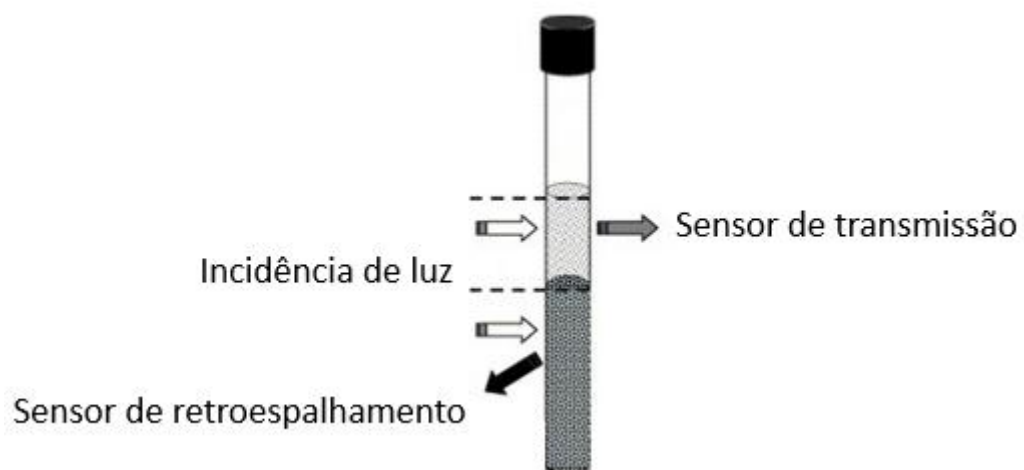


Figura 2.6 - Esquema dos fenômenos que ocorrem na célula analisada pelo Turbiscan (Adaptado de Mahammed, 2007)

## 2.4. Tratamento de dados

### 2.4.1. Espectroscopia vibracional – Raman

A técnica de Raman é baseada na dispersão de luz, a qual pode ser de dois tipos:

- Elástica – sem alterações na energia da luz espalhada (*Rayleigh Scattering*)
- Inelástica – perda ou ganho de energia (*Raman Scattering*)

O efeito Raman descreve a interação molécula-irradiação em termos da oscilação do momento dipolo induzido na molécula por acção do campo eléctrico da radiação. Geralmente, a intensidade das bandas de Raman é expressa por uma equação análoga à *Lei de Lambert-Beer* (Colmán, 2013):

$$I_v = cI_0VK_v \quad (10)$$

Onde,

$I_v$ : intensidade da banda de Raman;

$I_0$ : intensidade da radiação excitada;

$V$ : volume de amostra iluminado, capaz de ser observado pelo espectrómetro;

$C$ : concentração da amostra;

$K_v$ : constante característica de cada banda.

Em termos matemáticos, a intensidade da dispersão de Raman a uma frequência,  $\nu_1$ , é linear com a concentração do componente activo. Por exemplo, para uma amostra,  $i$ , de um composto  $A$  com concentração  $C_{A,i}$  (Colmán, 2013):

$$I_{\nu_1,A,i} = c_{A,i} \cdot \phi_{\nu_1,A} \quad (11)$$

Sendo que,

$\phi_{\nu_1,A} = I_0VK_{\nu_1,A}$ : constante característica do composto  $A$  à concentração  $c_{A,i}$  e frequência  $\nu_1$ .

Para quantificar a espectroscopia Raman pode construir-se um modelo linear, a partir de uma curva de calibração de um conjunto de dados conhecidos. Da Equação 10 obtém-se a equação do modelo linear (12) (Colmán, 2013):

$$\frac{I_{\nu_1,A,i}}{\phi_{\nu_1,A}} = c_{A,i} \quad (12)$$

Deste modo, o conjunto de dados de calibração, cujos valores de concentração são conhecidos, são utilizados para calcular  $(\phi_{\nu_1,A})^{-1}$  e, no caso de amostras desconhecidas, a intensidade da banda de Raman na frequência  $\nu_1$  é medida e utilizada para calcular o valor da concentração do composto  $A$  nessa mesma amostra desconhecida (Colmán, 2013).

O processo de polimerização em *Batch* pode também ser controlado, directamente, pela determinação da conversão de monómero em polímero (Equação 14), a partir da intensidade da banda de Raman correspondente à ligação C=C (Colmán, 2013).

$$X_{conv} = 1 - \frac{C_{A,t}}{C_{A,inicial}} \quad (13)$$

$$X_{conv} = 1 - \frac{\frac{I_{v_1,A,i,t}}{\phi_{v_1,A,i,t}}}{\frac{I_{v_1,A,i,inicial}}{\phi_{v_1,A,i,inicial}}} \leftrightarrow X = 1 - \frac{I_{v_1,A,i,t}}{I_{v_1,A,i,inicial}} \quad (14)$$

Onde,

$X_{conv}$ : conversão de monómero;

$C_{A,t}$ : concentração de monómero no tempo t;

$C_{A,inicial}$ : concentração de monómero no início da reacção.

Cada espectro de Raman pode ser representado pelos termos da Equação 15:

$$(I_{v_1,i}, I_{v_2,i}, \dots, I_{v_n,i}) = C_{A,i}(\phi_{v_1,A}, \phi_{v_2,A}, \dots, \phi_{v_n,A}) \quad (15)$$

Sendo que,

$(I_{v_1,i}, I_{v_2,i}, \dots, I_{v_n,i})$ : intensidades das bandas de Raman correspondentes à ligação C=C, nas frequências  $(v_1, \dots, v_n)$ ;

$(\phi_{v_1,A}, \phi_{v_2,A}, \dots, \phi_{v_n,A})$ : constantes características do composto A à concentração  $C_{A,i}$ , nas frequências  $(v_1, \dots, v_n)$ .

De forma a reduzir o ruído da leitura das bandas, é possível utilizar a área abaixo de cada uma das bandas correspondentes à ligação C=C. Essa área pode ser, aproximadamente, descrita pela Equação 16 e a conversão estimada pela Equação 18.

$$(I_{v_1,i}, I_{v_2,i}, \dots, I_{v_n,i}) \begin{pmatrix} \Delta v \\ \vdots \\ \Delta v \end{pmatrix}_{n \times 1} = C_{A,i}(\phi_{v_1,i}, \phi_{v_2,i}, \dots, \phi_{v_n,i}) \begin{pmatrix} \Delta v \\ \vdots \\ \Delta v \end{pmatrix}_{n \times 1} \quad (16)$$

Agrupando os termos,

$$A_{v_{1-n},i} = C_{A,i} \theta_{v_{1-n},i} \quad (17)$$

Onde,

$A_{v_{1-n},i}$ : aproximação da área da banda C=C, para o espectro i;

$\theta_{v_{1-n},i}$ : constante correspondente à área da banda de um espectro de concentração unitária.

Assim, obtém-se a Equação 18:

$$X_{conv} = 1 - \frac{A_{v_{1-n},t}}{A_{v_{1-n},inicial}} \quad (18)$$

No software OPUS existem diversos métodos de integração para calcular a área dos picos. Neste trabalho utiliza-se o método A para todas as polimerizações efectuadas, método esse que é realizado escolhendo os limites laterais e utilizando o zero como linha de base.

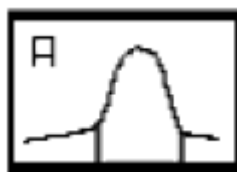


Figura 2.7 - Método de integração A

#### 2.4.1.1. Polimerização de Acrilamida e Estireno

A Equação 18 é utilizada para fazer a comparação com as curvas obtidas por gravimetria. No caso da acrilamida, a área da banda de C=C ou de CH<sub>2</sub> é normalizada em relação aos grupos funcionais que não sofrem quaisquer alterações ao longo da polimerização, as quais, neste caso, correspondem à banda de C=O e NH<sub>2</sub>. No que respeita ao estireno, a normalização é feita entre a banda C=C e a banda correspondente ao anel aromático.

Na tabela seguinte mostram-se os valores de referência dos picos de interesse da acrilamida e do estireno utilizados para o cálculo das áreas.

Tabela 2.3 - Número de onda (cm<sup>-1</sup>) das bandas características do monómero acrilamida e estireno

Ligação Dupla (C=C)	Ligação CH <sub>2</sub>	Ligação Dupla (C=O)	Ligação NH <sub>2</sub>	Anel Aromático
1631	3020	1680	1600	1002

No capítulo de resultados serão apresentados os gráficos da normalização dos espectros de Raman da dupla ligação C=C ou da ligação CH<sub>2</sub> em relação aos grupos funcionais NH<sub>2</sub> ou C=O, para a acrilamida, bem como a normalização da ligação C=C em relação ao anel aromático, no caso do estireno.

#### 2.4.2. Espectroscopia NIR

Neste trabalho escolheu-se, para a elaboração do modelo de calibração, o método da regressão por mínimos quadrados parciais – PLS. O processo que se estudou para elaborar o modelo foi o de polimerização em miniemulsão directa de estireno, utilizando o diâmetro de partículas como variável. O processo de polimerização em miniemulsão inversa de acrilamida foi descrito, na íntegra, no trabalho de Colmán (2013).



Para a execução do modelo foi necessário seguir as seguintes etapas (Colmán, 2013; Chicoma, 2009).

#### **2.4.2.1. Classificação do grupo de calibração e validação**

Nesta etapa escolhe-se o conjunto de reacções que compõem a calibração e a validação, sendo que este último ainda faz parte da etapa de construção do modelo. No sub-capítulo 3.2.3 está descrito este procedimento.

#### **2.4.2.2. Avaliação da faixa espectral**

Nesta etapa escolhe-se a faixa espectral, onde o modelo irá actuar, na qual exista uma boa correlação entre as alterações no espectro e a propriedade de interesse ao estudo, que neste caso é o diâmetro de partículas. O factor  $R^2$  pode ser levado em consideração na avaliação de um bom modelo de calibração.

#### **2.4.2.3. Pré-processamento dos espectros**

Nesta secção utiliza-se algumas técnicas de pré-processamento, as quais foram definidas no Capítulo 1.2. São técnicas utilizadas para remover ou reduzir o mais possível variações nos espectros.

#### **2.4.2.4. Avaliação dos parâmetros quimiométricos**

Uma vez obtido o modelo de calibração, é necessário avaliar a qualidade do mesmo. Segundo Colmán (2013) e Simões (2008), “existem parâmetros quimiométricos que podem estar relacionados com características de validação fundamentais, que são requeridas para qualquer método analítico”. Desse modo, as amostras do conjunto de calibração são submetidas a predição e comparadas os valores experimentais e com os valores estimados.

Os parâmetros utilizados para avaliação do modelo de calibração obtido são apresentados a seguir.

- Coeficiente de Correlação,  $R^2$  – gera uma recta de ajuste entre os valores preditos e os valores experimentais. A Equação 19 define este parâmetro como (Manual OPUS NT):

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^L (y_{i,NIR} - \bar{y}_{exp})}{\sum_{i=1}^L (y_{i,exp} - \bar{y}_{exp})} \quad (19)$$

- Erro Médio Quadrático, RMSECV – é uma medida quantitativa da proximidade do valor predicto pelo modelo ao valor experimental. A Equação 20 define este parâmetro como (Manual OPUS NT):

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (y_{exp} - y_{i,NIR})^2}{L}} \quad (20)$$

Onde,

$y_{i,NIR}$  – Valor predicto pelo modelo de calibração da propriedade em estudo;

$y_{i,exp}$  – Valor medido experimentalmente;

$\overline{y_{exp}}$  – Média dos valores experimentais;

L – Total de amostras do conjunto de calibração.

Esta etapa permite, também, o reconhecimento de pontos distantes dos demais, dado que é de extrema importância a obtenção de um conjunto de amostras homogêneas (Colmán, 2013; Chicoma, 2009).

#### **2.4.2.5. Validação**

O objectivo desta etapa é testar a capacidade de predição do modelo de calibração e para tal utilizam-se dados que não participaram no conjunto de calibração, que serviu para elaborar o modelo. Dessa forma, o modelo utiliza os dados de predição para estimar os valores do diâmetro de partículas, que neste caso é a variável de interesse, para aferir se o seu comportamento coincide com o dos valores experimentais.

Durante esta etapa é possível detectar os valores *outlier*, os quais correspondem a valores anómalos estimados pelo modelo.

### 3. Resultados Experimentais

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais das reacções de polimerização em miniemulsão inversa de acrilamida e de polimerização em miniemulsão directa de estireno.

Para ambas as polimerizações são estudados os efeitos da temperatura da reacção, e do tipo de surfactante e apresentados os resultados da etapa e controlo das reacções pelas técnicas espectroscópicas NIR e Raman. Para além disso, é também apresentado um teste de estabilidade da miniemulsão de estireno.

#### 3.1. Polimerização de Acrilamida

##### 3.1.1. Efeito da temperatura da reacção e do tipo de surfactante nas reacções de polimerização em miniemulsão inversa de acrilamida

Na Tabela 3.1 encontra-se a composição das reacções realizadas a diferentes temperaturas, 60 °C, 63 °C e 65 °C, e com diferentes tipos de surfactante. Utiliza-se o iniciador hidrossolúvel KPS que é solubilizado na fase dispersa, formando assim radicais livres dentro das gotas.

Torna-se necessário mencionar que em todas as reacções se utilizou um teor de surfactante (PP1 ou Span 60) de 20% em relação à fase dispersa (NaCl, Acrilamida, Água e, em algumas reacções, PVP) e 10% de co-estabilizador, também em relação à fase dispersa.

Tabela 3.1 - Composição das reacções de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa

Reagentes (g)	Mini_01	Mini_02	Mini_03	Mini_04	Mini_05
Água	15,3570	15,2091	15,0353	15,0486	22,7355
NaCl	2,9283	2,9416	2,9229	2,9233	4,3979
Acrilamida	11,2611	11,2487	11,2644	11,249	16,881
PVP	0,9472	0,9403	0,9841	-	1,4486
Ciclohexano	101,25	101,3	101,28	103,300	151,875
PP1	6,080	6,050	6,060	-	-
Span 60	-	-		5,850	8,778
KPS	0,2256	0,2332	0,1131	0,1313	0,168
Temperatura (°C)	63	60	65	60	60

A Figura 3.1 mostra os gráficos referentes à evolução da conversão nas reacções realizadas a diferentes temperaturas, quer usando PP1 como surfactante, quer usando Span 60, ambas com KPS como iniciador.

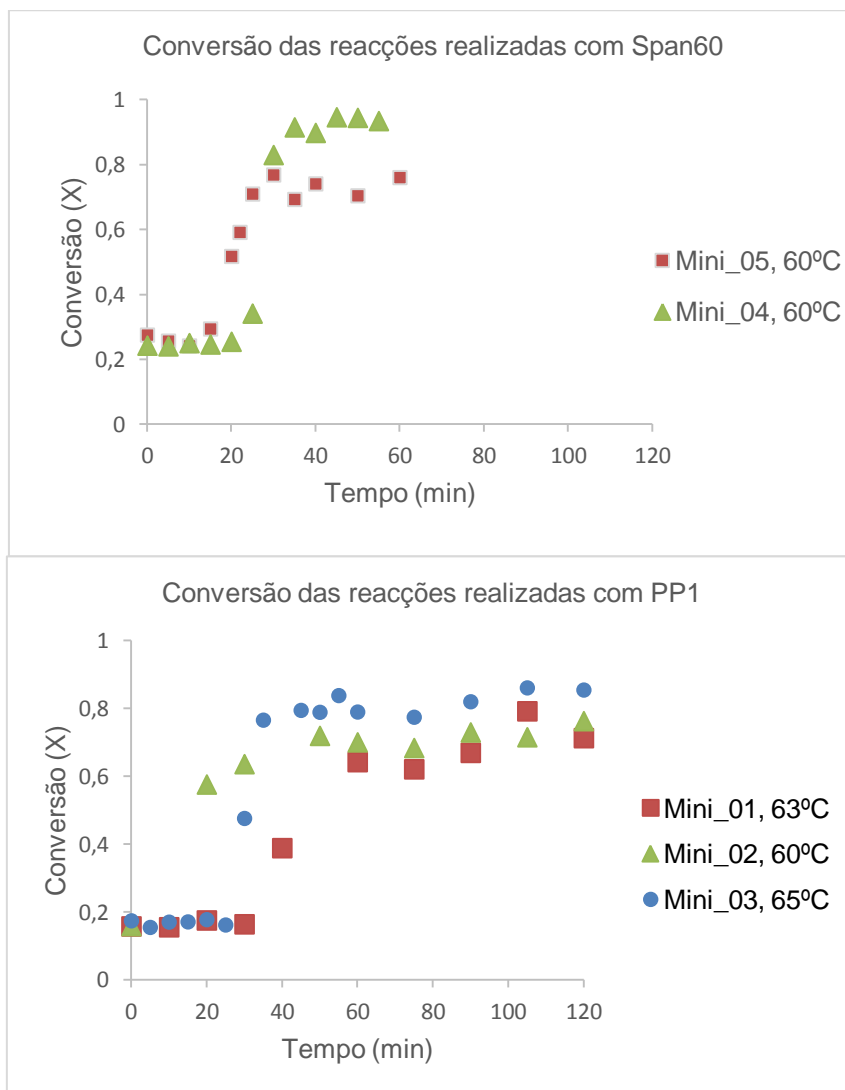


Figura 3.1 - Perfil de conversão das reacções em relação ao tipo de surfactante utilizado

Como se pode observar na Figura 3.1, as reacções começam com uma conversão entre 20% e 30%. O elevado valor da constante de propagação da acrilamida a 60 °C,  $K_p = 4,3 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$  (QI *et al.*, 2009), bem como o seu alto calor de polimerização de  $82,8 \text{ kJmol}^{-1}$ , podem ter contribuído para que a reacção se iniciasse ainda no processo de homogeneização no Ultra Turrax, uma vez que o iniciador KPS já teria sido adicionado.

Outro facto que se verifica pelos gráficos de conversão é o tempo de indução das reacções nos primeiros minutos, o qual pode dever-se à entrada de oxigénio no meio reaccional no momento da sua passagem para dentro do reactor ou à presença de impurezas, segundo Capek(2010) e QI *et al.*(2007).

A figura seguinte (Figura 3.2) compara a conversão das reacções Mini\_01 e Mini\_03, realizadas com diferentes concentrações de iniciador KPS.

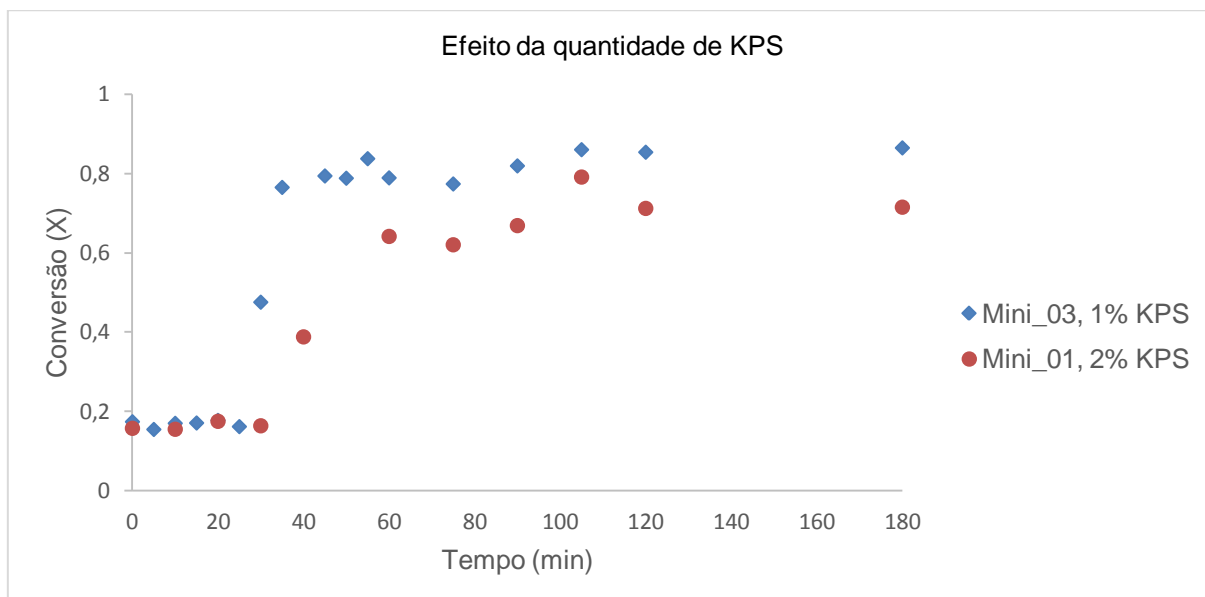


Figura 3.2 - Conversão das reacções em relação à concentração de KPS

Após o período de indução, ambas as reacções apresentam uma conversão elevada, atingindo conversões acima de 60% em poucos minutos. Segundo Vanderhoff *et al.*(1984) essa elevada taxa de conversão deve-se ao elevado valor da constante de propagação ( $K_p$ ) da acrilamida.

Verifica-se também que a reacção Mini\_03, que possui menor concentração de iniciador (1%) em relação à Mini\_01 que possui 2%, alcançou uma conversão maior. Este comportamento pode dever-se à eventual ocorrência de recombinação de radicais, na reacção com maior teor de iniciador, que conduz a valores de conversão menores.

Tendo em conta o supracitado, não é possível afirmar que existe uma tendência da taxa de conversão e da conversão final com o aumento da temperatura, muito devido ao período inicial de indução das reacções e consequente aumento da conversão. Este facto foi também referido por Colmán (2013).

A Figura 3.3 remete para a evolução do diâmetro médio das partículas para reacções realizadas com diferentes tipos de surfactante e com KPS como iniciador.

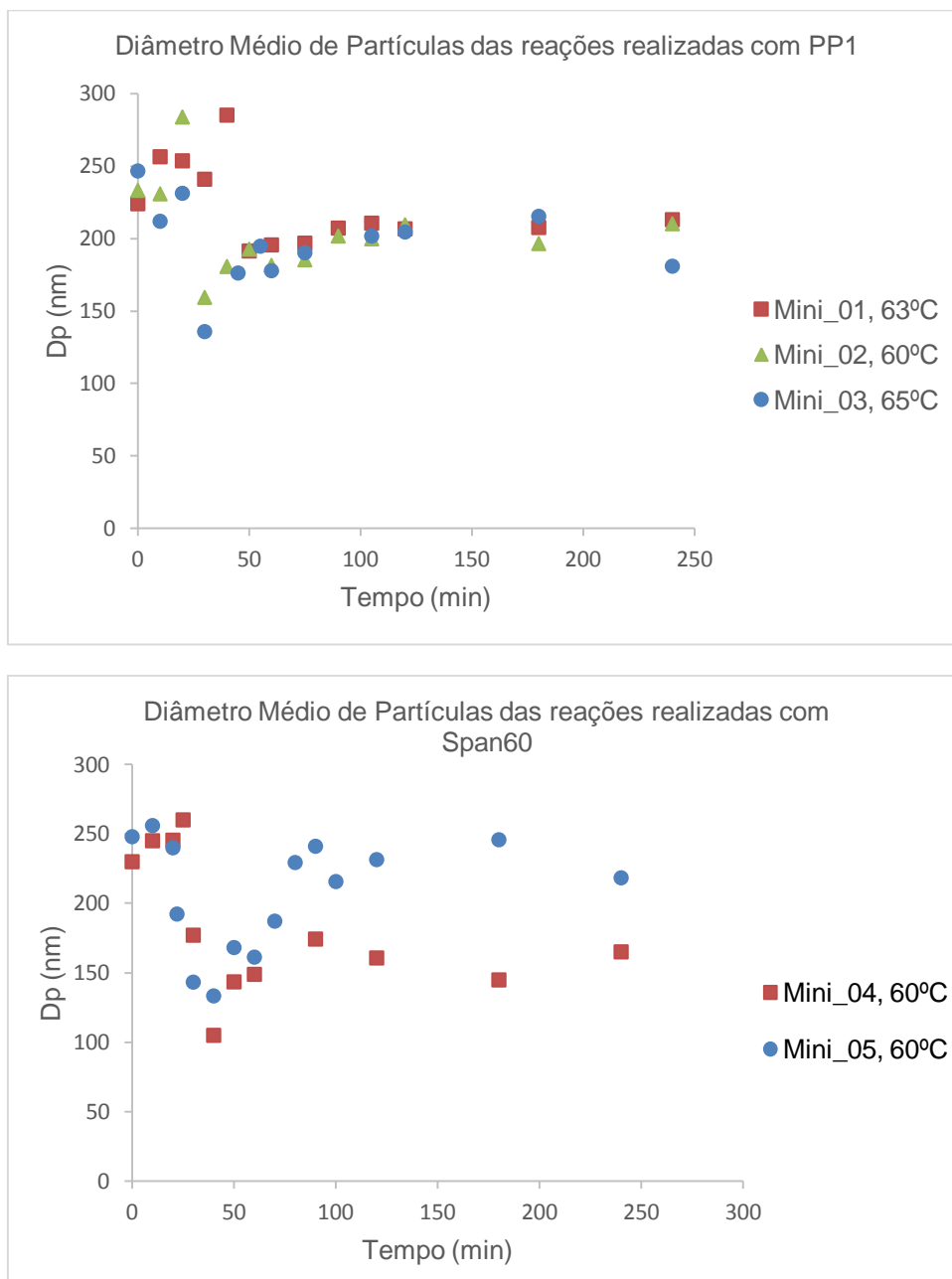


Figura 3.3 - Evolução do diâmetro médio de partículas em relação ao tipo de surfactante

Em relação ao tamanho das partículas nas reações realizadas com PP1 como surfactante, verifica-se que inicialmente estas apresentam diâmetro médio em torno de 230 nm (Mini\_01 e Mini\_02) e de 250 nm (Mini\_03), cujo valor se mantém durante todo o intervalo de indução observado nas curvas de conversão. Passado esse tempo, o tamanho das partículas diminui acentuadamente, estabilizando-se em, aproximadamente, 200 nm.

Nas reações que utilizam Span 60 como surfactante a tendência do tamanho de partículas é idêntica à das reações com PP1. Neste caso, a estabilização do diâmetro médio ocorre em torno de 220 nm na Mini\_05 e de 150 nm na Mini\_04. Colmán (2013) está de acordo que tal discrepância deve-se, eventualmente, à utilização de PVP como agente reticulante na Mini\_05, o qual torna a miniemulsão mais viscosa e, portanto, é mais difícil quebrar as gotas.

Colmán (2013) afirma que “a determinação da conversão através de gravimetria pode conduzir a alguns erros pelo facto de, neste caso, o monómero ser sólido e, por isso, ter que ser dissolvido em água antes da polimerização”. Por causa disso, após a recolha de cada amostra do interior do reator, esta é pesada e o látex é precipitado com uma solução fria de acetona, a 12 °C, com 0,1% de hidroquinona. Posteriormente a amostra é centrifugada e lavada com acetona, e o polímero resultante é seco e pesado para que se relacione a sua massa com a massa inicial e se proceda ao cálculo da conversão, pelas equações descritas no capítulo de Materiais e Métodos. Estas etapas acima descritas, de precipitação e centrifugação, podem aumentar consideravelmente o erro de medida da conversão gravimétrica.

### **3.1.2. Espectroscopia Vibracional Raman**

A utilização da intensidade dos espectros de Raman para a vibração de alongamento da ligação C=C fornece uma enorme vantagem no estudo da polimerização, dado que a concentração da ligação dupla vinílica diminui durante as reacções de polimerização em sistemas *batch*, via radicais livres. Desse modo, o objectivo desta secção é apresentar os resultados obtidos pela análise dos espectros, utilizando a metodologia descrita no sub-capítulo 2.4.1.

#### **3.1.2.1. Identificação das bandas espectrais**

Para uma maior compreensão das informações acerca de cada composto foi feita uma identificação prévia dos espectros que correspondem aos componentes de maior interesse na polimerização da acrilamida. A Figura 3.4 mostra os espectros correspondentes ao ciclohexano, que constitui a fase contínua do sistema, bem como do monómero acrilamida, o qual constitui a fase dispersa da miniemulsão.

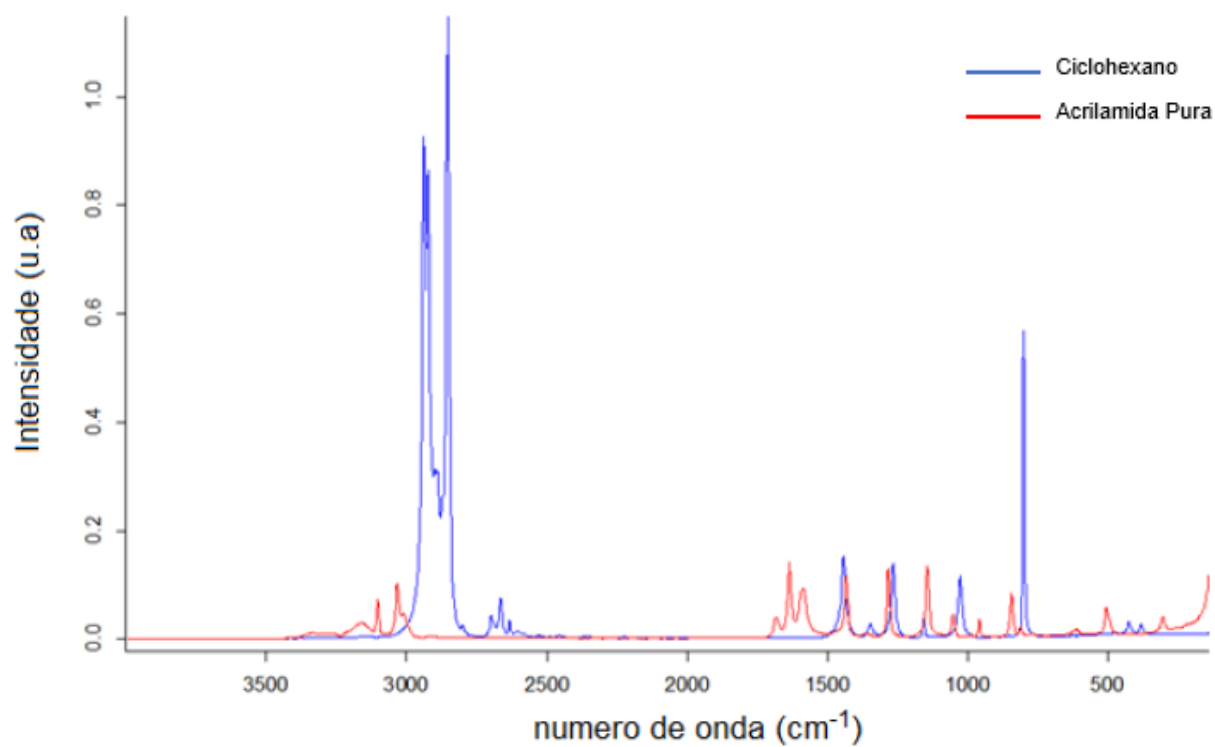


Figura 3.4 - Espectros vibracional Raman do ciclohexano (azul) e da acrilamida pura (vermelho) (Retirado de Colmán, 2013)

A Tabela 3.2 mostra os valores de referência utilizados na caracterização das bandas de interesse lidas em alguns dos ensaios deste trabalho.



Tabela 3.2 - Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) das bandas características do monómero acrilamida (Retirado de Colmán, 2013)

<b>CH<sub>2</sub></b>	<b>C=O</b>	<b>C=C</b>	<b>NH<sub>2</sub></b>	<b>Referência</b>
3097 3030 3020 1143 1047	1778 505	1636 1280	3160 1600 1582 955	Colmán, 2013
3105 963	1684	1638	3349 3161 1590	Duarte <i>et al.</i> , 2005
3103 3030 1149 1052	1685	1639	3342 3163 1350 1280 990 1622 1210 990	Murugan <i>et al.</i> , 1998
1057 3050 3119	1673	1636	1602 1125 839 613	Jonathan, 1961
3045 3115		1280 1430 1615		Golubeva <i>et al.</i> , 1990

Relativamente às amostras analisadas, os picos de interesse que melhor se visualizam para o NH<sub>2</sub> são encontrados a  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , visto que nas outras bandas de que fala a literatura esses picos são sobrepostos por bandas do ciclohexano que se encontram nas proximidades.

No que remete à banda C=O, esta foi localizada próxima aos dados da literatura, a  $1687 \text{ cm}^{-1}$  e a banda de C=C pode ser encontrada a, aproximadamente  $1636 \text{ cm}^{-1}$ . Relativamente à banda CH<sub>2</sub>, esta é também localizada próxima dos valores da literatura.

Conforme descrito no capítulo de Materiais e Métodos, os espectros de Raman foram recolhidos “off-line”, 24 horas após a reacção.

A Figura 3.5 apresenta um exemplo da evolução dos espectros Raman durante uma polimerização em miniemulsão inversa de acrilamida, no qual se destacam os picos da ligação dupla C=C e da

ligação  $\text{CH}_2$ , sendo que os espectros a vermelho correspondem aos primeiros minutos da reacção e os espectros a azul ao minutos finais.

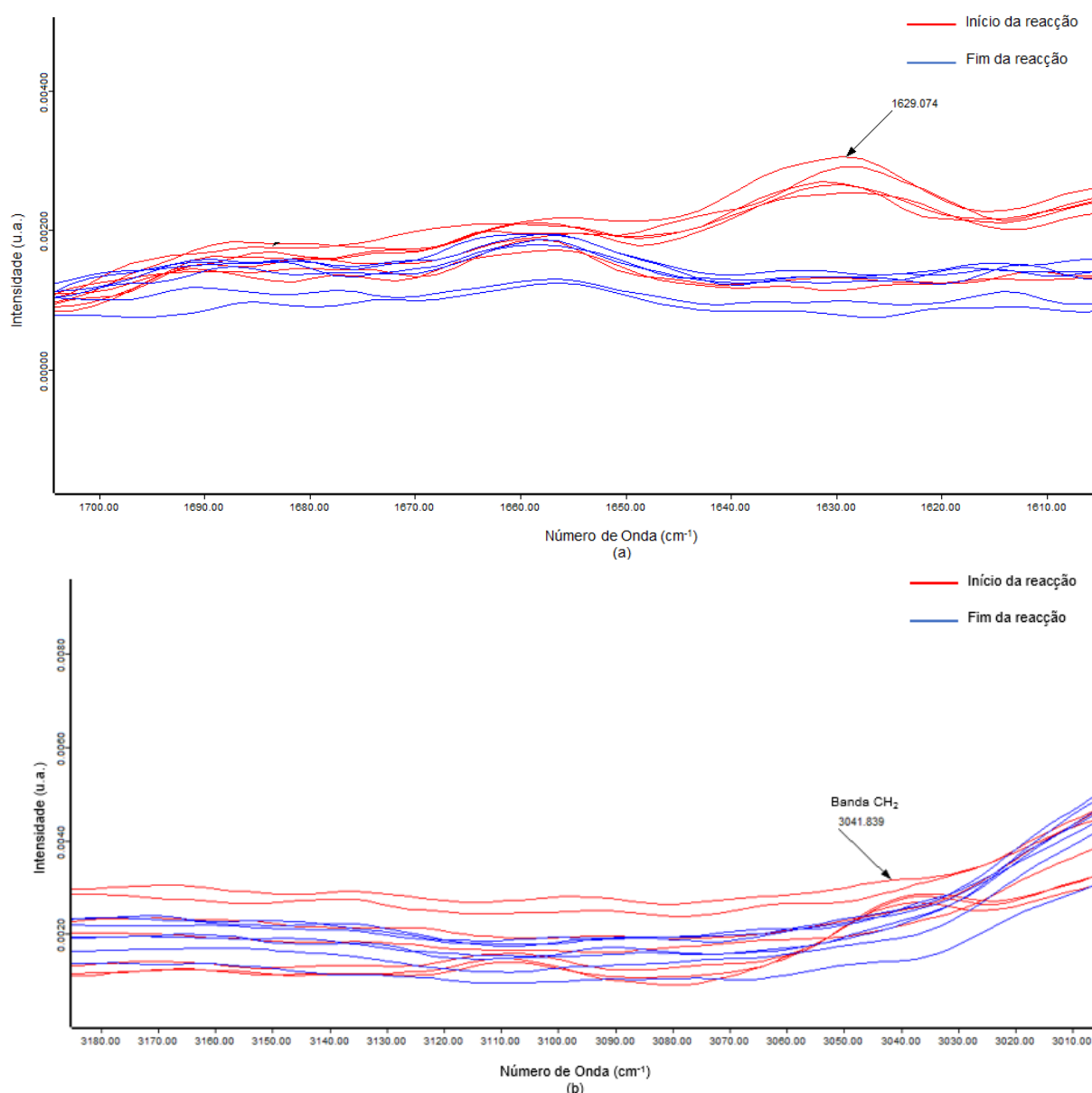


Figura 3.5 - Bandas de interesse do espectro Raman na polimerização da acrilamida: (a) Pico da ligação dupla  $\text{C}=\text{C}$ ; (b) Pico da ligação  $\text{CH}_2$

Como se pode verificar, existe um ligeiro desvio nas bandas, quando comparado com os valores da literatura, porém, pela Figura 3.5, consegue detectar-se perfeitamente a diminuição da intensidade dos picos, tanto na ligação  $\text{CH}_2$  como na ligação  $\text{C}=\text{C}$ .

### 3.1.2.2. Normalização das áreas e evolução das curvas de conversão

Nesta secção são mostrados todos os resultados de conversão obtidos a partir dos espectros Raman, assim como a sua comparação com a conversão gravimétrica.

A Figura 3.6 mostra os resultados obtidos pela espectroscopia Raman para as diferentes reacções já referidas anteriormente (Mini\_01, Mini\_02, Mini\_03, Mini\_04, Mini\_05).

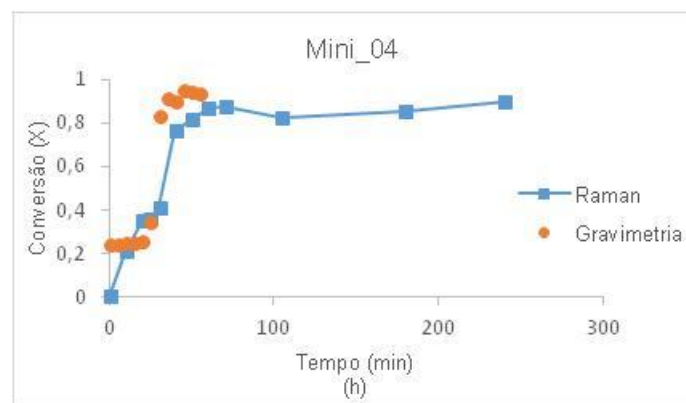
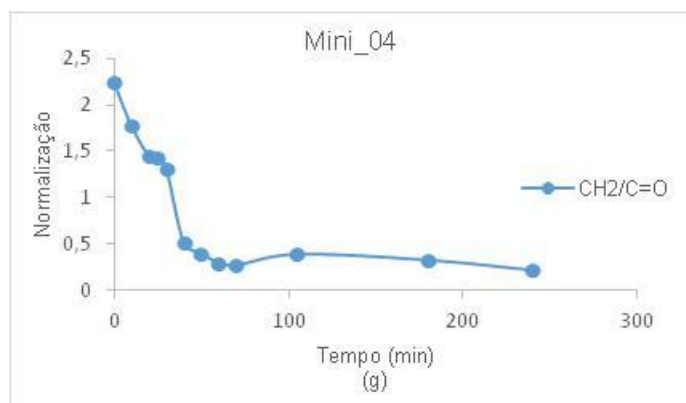
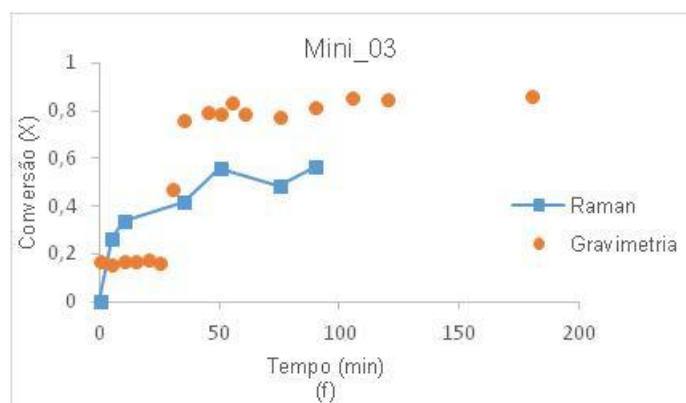
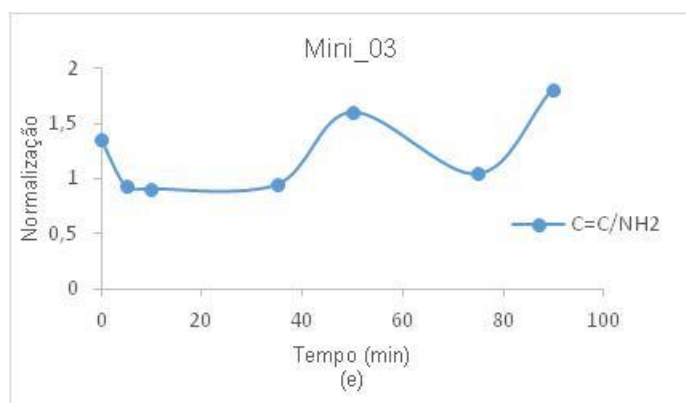
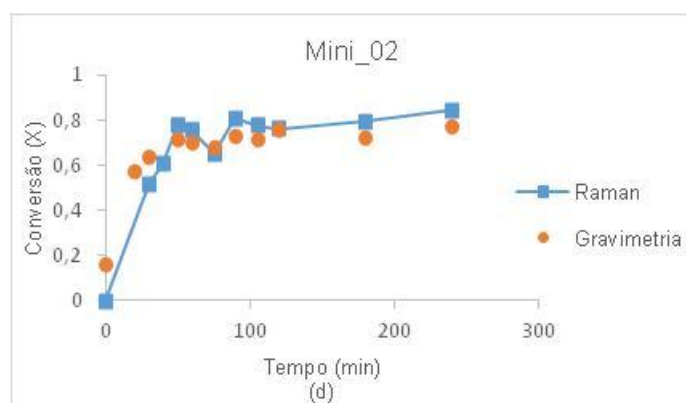
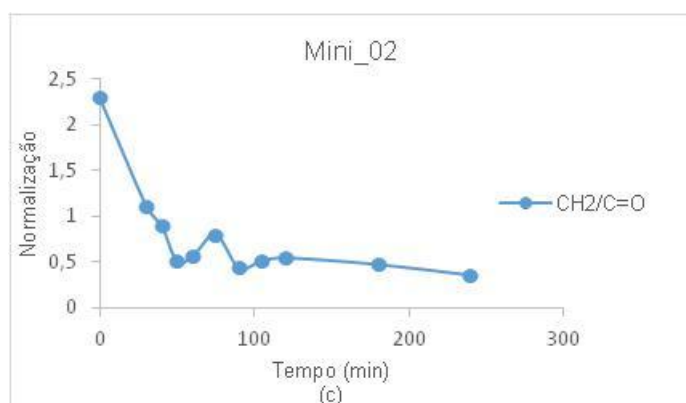
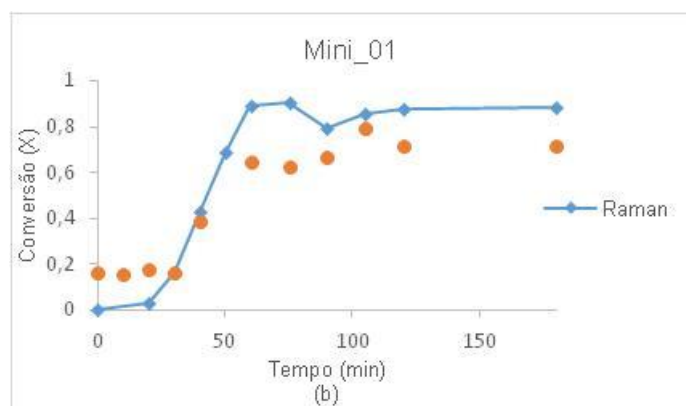
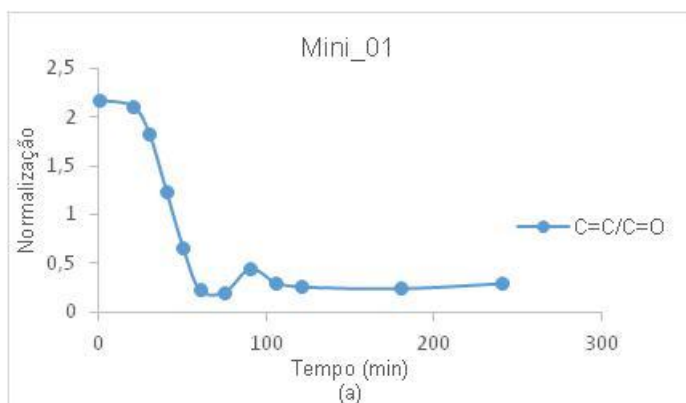


Figura 3.6 - Resultados obtidos a partir da espectroscopia Raman: Esquerda - normalização das áreas das bandas de CH<sub>2</sub> ou C=C; Direita - Evolução da conversão comparando com a gravimetria.

A Mini\_01, reacção apresentada na Figura 3.6 (a) e (b), relaciona o pico da ligação dupla C=C, a aproximadamente  $1630\text{ cm}^{-1}$ , com o da ligação dupla C=O, a aproximadamente  $1665\text{ cm}^{-1}$ . Através dos gráficos verifica-se que ambas as curvas de conversão, gravimétrica e de Raman, seguem uma tendência semelhante.

Relativamente à Mini\_02, os resultados da área normalizada e das curvas de conversão encontram-se na Figura 3.6 (c) e (d), respectivamente. Nesta reacção verifica-se que a curva de conversão calculada através da espectroscopia Raman é semelhante à da conversão gravimétrica. Para a determinação da área de CH<sub>2</sub> escolheu-se o pico a  $3020\text{ cm}^{-1}$  e, para o grupo carboxilo, o pico que se encontra a  $1680\text{ cm}^{-1}$ .

No que respeita à Mini\_03 (Figura 3.6 (e) e (f)), verifica-se que na curva de Raman existem menos pontos, devido à perda de amostras no acto da medição. No entanto, desta conversão resultaram valores inferiores comparativamente à conversão gravimétrica, o que pode dever-se à eventual perda de estabilidade das amostras recolhidas, pois, como já foi referido, estas foram analisadas 24 horas após a reacção.

A Mini\_04 é mostrada na Figura 3.6 (g) e (h), na qual se relaciona o pico de CH<sub>2</sub> a, aproximadamente,  $3010\text{ cm}^{-1}$ , com o pico do grupo carboxilo a  $1680\text{ cm}^{-1}$ . Ambas as curvas, gravimétrica e calculada através da espectroscopia Raman, apresentam uma boa concordância, apesar de só haver pontos de conversão por gravimetria até ao minuto 55. Esta boa tendência, tal como acontece na Mini\_02, pode ser atribuída à alta estabilidade das miniemulsões, favorecendo as elevadas conversões, bem como aos picos de interesse escolhidos, os quais se encontram afastados, minimizando assim a ocorrência de sobreposição das bandas para o cálculo das áreas (Colmán, 2013).

Segundo Colmán (2013), “o tratamento de dados obtidos por espectroscopia Raman das polimerizações em miniemulsão inversa da acrilamida é dificultado pelo facto dos picos de interesse do monómero se encontrarem muito próximos, no entanto em algumas reacções, foi possível observar a redução da banda de CH<sub>2</sub> a  $3010\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, que permitiu relacioná-la tanto com o grupo carboxilo a  $1680\text{ cm}^{-1}$ , como com o grupo amida a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , evitando assim a sobreposição de bandas”.

Os resultados apresentados acima indicam que, através de espectroscopia Raman, é possível estimar a conversão de reacções de polimerização em miniemulsão inversa de acrilamida, sem necessidade de recorrer a qualquer método de referência. No entanto, o ideal é que os espectros sejam recolhidos durante a reacção (*at-line*), para evitar a perda de estabilidade das miniemulsões. Como alternativa, existe o processo *in-line*, no qual o meio reaccional passa por uma célula, onde são recolhidos os espectros ao longo de todo o tempo de reacção.

## 3.2. Polimerização de Estireno

### 3.2.1. Efeito do teor de surfactante nas reacções de polimerização em miniemulsão directa de estireno

Na tabela 3.3 encontra-se a composição das reacções realizadas com diferentes teores de surfactante. Utiliza-se o iniciador hidrossolúvel, KPS, que ao contrário da miniemulsão inversa, é adicionado ao reactor na altura em que o meio reaccional atinge a temperatura desejada.

Nestas reacções o teor de surfactante variou de 0,74% a 2,3%, aproximadamente, em relação à fase dispersa, que é composta por estireno, hexadecano e, em algumas reacções, por poliestireno. O co-estabilizador manteve-se em todas as reacções numa percentagem de 4% em relação à fase dispersa.

Tabela 3.3 - Composição das reacções de polimerização de estireno em miniemulsão directa

Reagentes (g)	Mini_06	Mini_07	Mini_08	Mini_09
Estireno	35,5608	36,2348	36,3940	36,5900
Hexadecano	1,4064	1,4024	1,427	1,405
Poliestireno	0,3581	-	-	-
Água	150,02	160,12	155,41	154,920
SLS	0,710	0,570	0,860	0,28
KPS	0,1084	0,1162	0,101	0,169
NaHCO <sub>3</sub>	0,0162	0,0273	0,022	0,026
Água	2,9796	3,3529	3,109	3,205
Temperatura (°C)	70	70	70	70

Na Figura 3.7 encontra-se a evolução da conversão para as várias reacções realizadas com diferentes teores de surfactante.

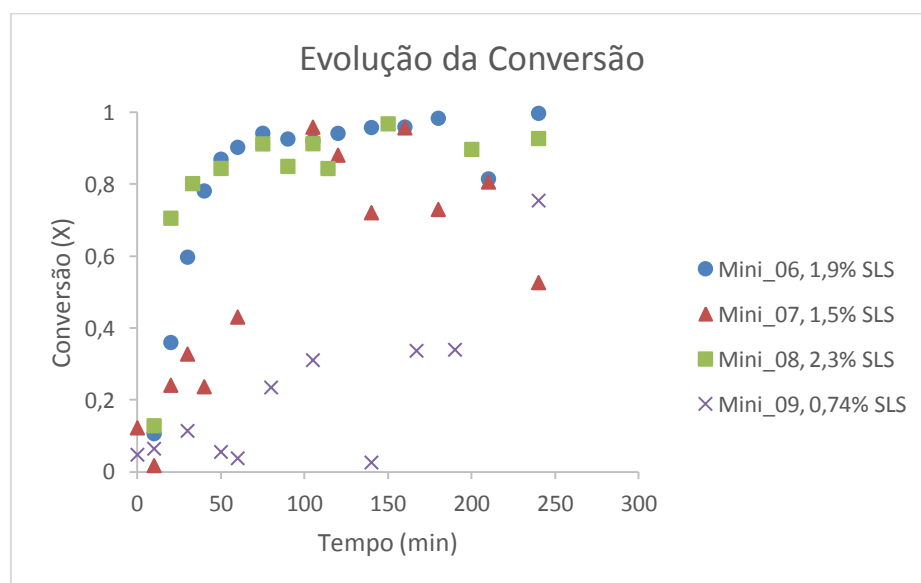


Figura 3.7 - Perfil de conversão das reacções em relação ao teor de surfactante utilizado

Observando as conversões das várias reacções, verifica-se que a Mini\_06 e a Mini\_08 apresentam valores de conversão mais elevados. Tal comportamento deve-se, eventualmente, ao facto de estas reacções terem sido realizadas com um teor de surfactante maior, o que faz com que aumente o número de gotas e, por conseguinte, aumente a área específica para que os radicais reajam com o monómero, o qual se encontra no interior das gotas.

Relativamente à Mini\_09, apesar de ter ligeiramente mais iniciador do que as demais, a conversão apresenta valores bastante inferiores, devido a erros no processo experimental. Tendo em conta o procedimento experimental descrito no Capítulo 2.2., a quantidade de amostra recolhida do interior do reactor foi inferior ao que deveria e, quando a amostra foi pesada após a secagem na estufa, a massa resultante apresentou um valor pequeno e próximo ao do desvio da balança, conduzindo a que o valor da conversão calculada apresentasse oscilações em relação à tendência esperada. Tal erro ocorreu também na realização da reacção Mini\_07, resultando assim numa enorme discrepância na curva de conversão.

A próxima figura (Figura 3.8) apresenta a evolução do diâmetro médio de partículas para as reacções de polimerização de estireno realizadas.

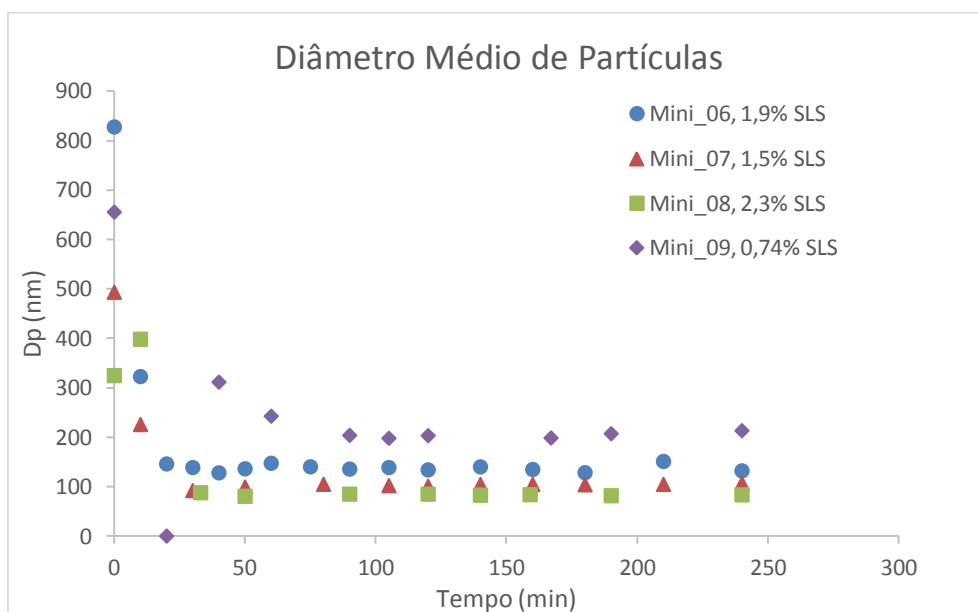


Figura 3.8 - Evolução do diâmetro médio de partículas em relação ao teor de surfactante

Relativamente à figura acima verifica-se que o diâmetro das partículas diminui progressivamente ao longo do tempo com o aumento da quantidade de surfactante, devido ao facto de existirem mais moléculas de surfactante capazes de estabilizar a área superficial criada pela homogeneização do Ultra Turrax, assim, a coalescência com as gotas de monómero diminui, portanto, o diâmetro é menor (Jia, 2006). Tal relação não acontece na Mini\_06 e Mini\_07, as quais têm um teor de surfactante de 1,9% e 1,5%, respectivamente. Esse comportamento poderá dever-se ao facto de, quando

comparadas entre si, a Mini\_06 foi sujeita à adição de poliestireno, o qual torna a miniemulsão mais viscosa, dificultando a mobilidade das gotas, bem como a quebra das mesmas.

Os valores extremamente elevados de diâmetro de partículas nos primeiros minutos podem dever-se, eventualmente, à elevada diluição do látex exigida no equipamento *Coulter N4 Plus*, o que pode gerar algum tipo de erro, bem como à diminuta viscosidade que as miniemulsões apresentam no início da polimerização.

Para os três valores mais elevados de surfactante utilizado, o diâmetro médio das partículas estabilizou em valores próximos, sendo, no entanto, os mais baixos e idênticos, os obtidos com 2,3% e 1,5% de SLS.

### 3.2.2. Espectroscopia Vibracional Raman

Tal como no capítulo de polimerização de acrilamida, o objectivo desta secção é apresentar os resultados obtidos pela análise dos espectros da reacção de polimerização de estireno, utilizando, mais uma vez, a metodologia evidenciada no sub-capítulo 2.4.1.

#### 3.2.2.1. Identificação das bandas espectrais

A Figura 3.9 seguinte mostra os espectros correspondentes à água, que constitui a fase contínua do sistema, bem como do monómero estireno, o qual constitui a fase dispersa da miniemulsão e na Tabela 3.4 encontra-se uma identificação prévia dos espectros que correspondem aos componentes de maior interesse na polimerização de estireno.

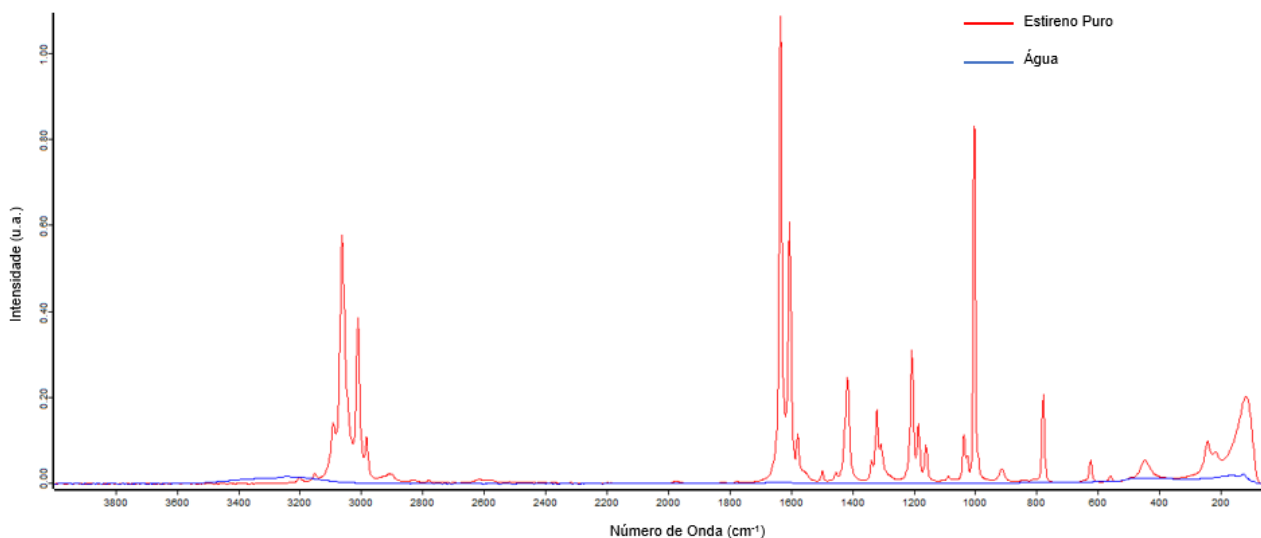


Figura 3.9 - Espectros vibracional Raman da água (azul) e do estireno puro (vermelho)

Tabela 3.4- Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) das bandas características do monómero estireno

<b>C=C</b>	<b>C-H</b>	<b>C-H anel aromático</b>	<b>Referência</b>
1631	1317 1413	775 1002	Workman, 2001

Relativamente às amostras analisadas, os picos de interesse que melhor se visualizam para o C=C são encontrados a  $1631 \text{ cm}^{-1}$ , como indicado na literatura.

No que refere à banda C-H do anel aromático, esta localiza-se próxima aos dados da literatura, no entanto, neste trabalho torna-se mais fácil a sua visualização a  $1002 \text{ cm}^{-1}$ .

Relativamente à banda C-H, esta encontra-se também próxima aos valores da literatura, no entanto, aquando do cálculo da área da banda e da normalização, esta gerou valores de conversão bastante díspares relativamente à ligação C-H do anel aromático, sendo portanto esta última a referência escolhida.

Conforme descrito no capítulo de Materiais e Métodos, os espectros de Raman foram recolhidos “off-line”, 24 horas após a reacção.

A Figura 3.10 apresenta um exemplo da evolução dos espectros Raman durante uma polimerização em miniemulsão directa de estireno, no qual se destacam os picos da ligação dupla C=C e da ligação C-H do anel aromático, sendo que os espectros a vermelho correspondem ao início da reacção e os espectros a azul ao final da reacção.



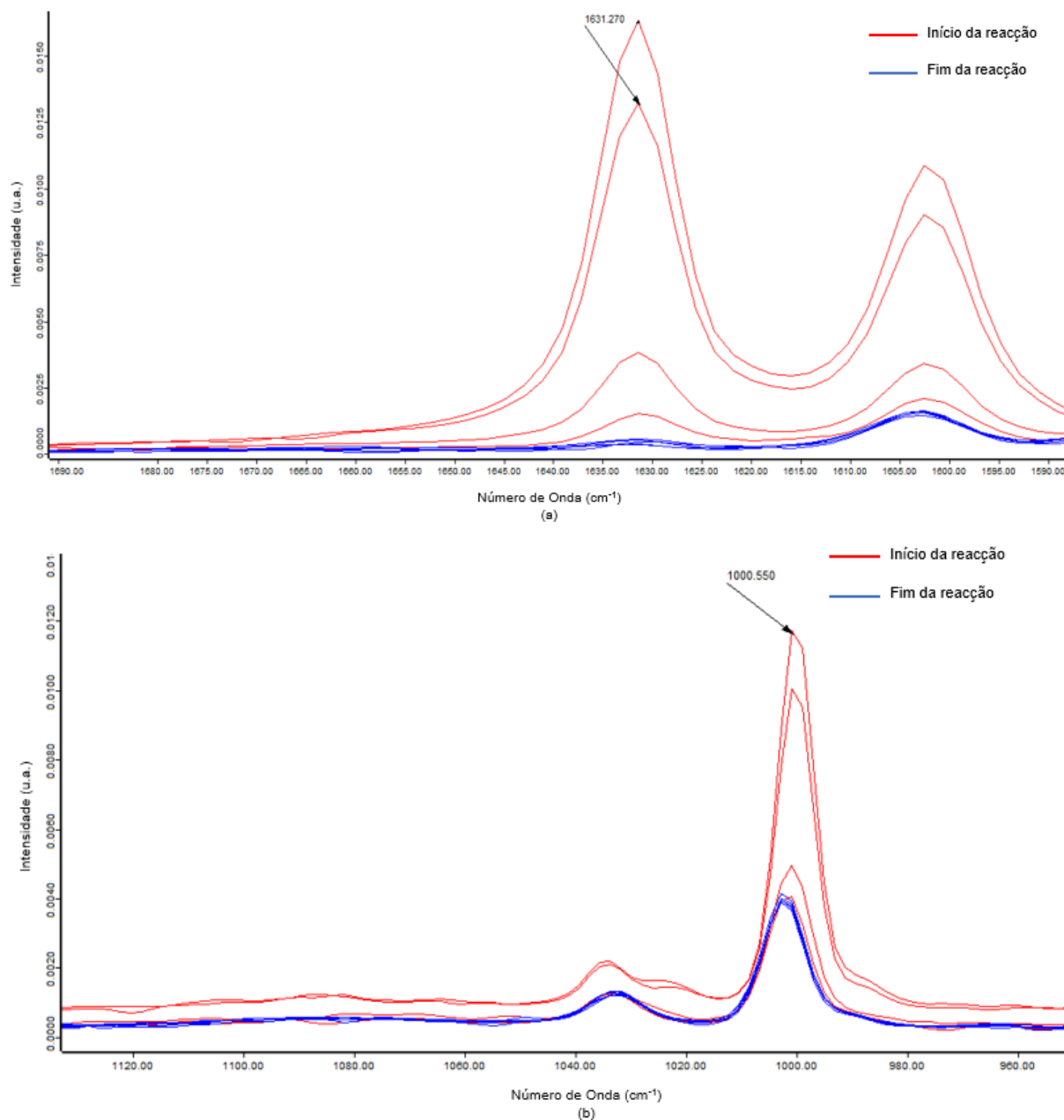


Figura 3.10 - Bandas de interesse no espectro Raman na polimerização do estireno: (a) Pico da ligação dupla C=C; (b) Pico da ligação C-H do anel aromático

### 3.2.2.2. Normalização das áreas e evolução das curvas de conversão

Nesta secção são mostrados todos os resultados de conversão obtidos a partir dos espectros Raman da polimerização de estireno, assim como a sua comparação com a conversão gravimétrica.

A Figura 3.11 mostra os resultados obtidos pela espectroscopia Raman para as diferentes reacções já referidas anteriormente (Mini\_06, Mini\_07, Mini\_08, Mini\_09).

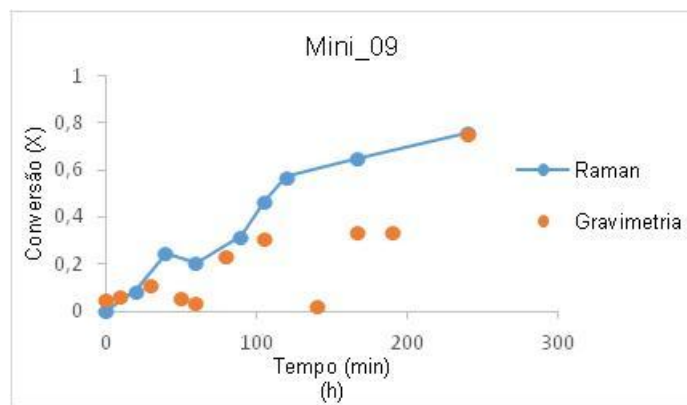
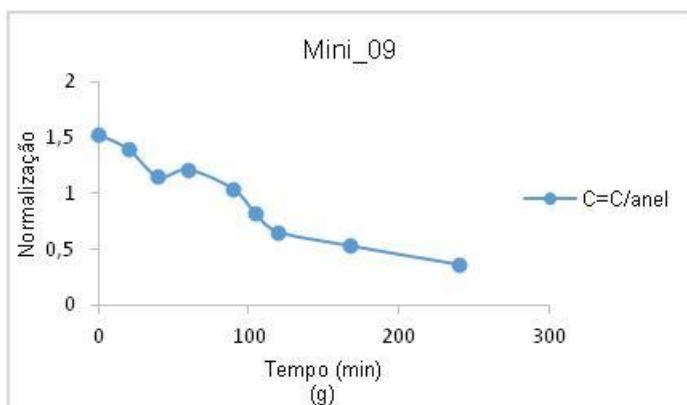
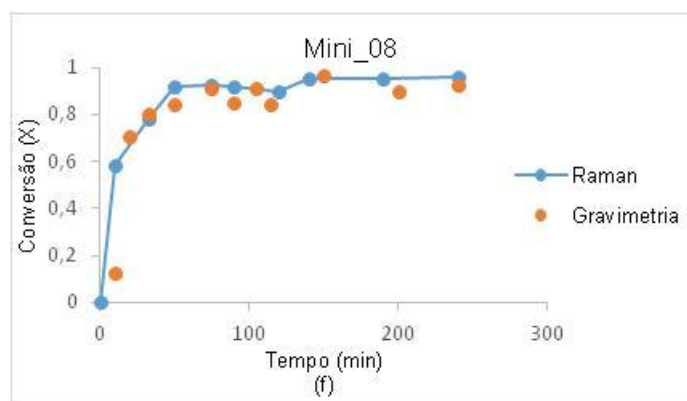
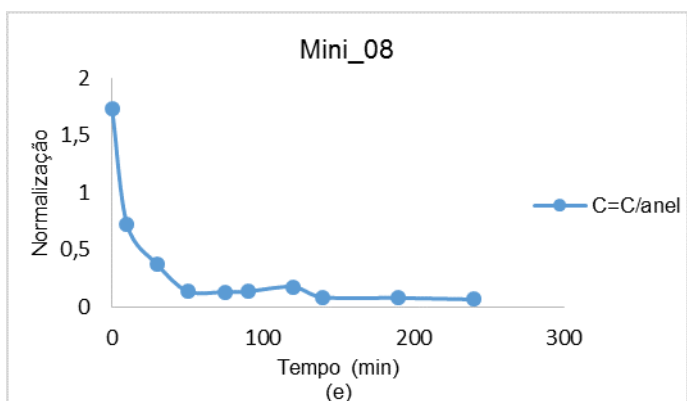
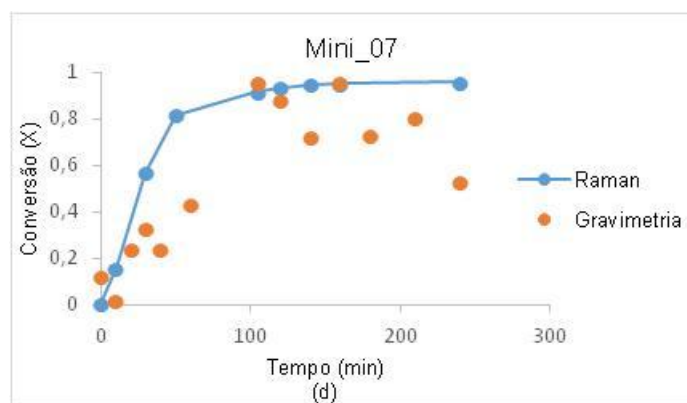
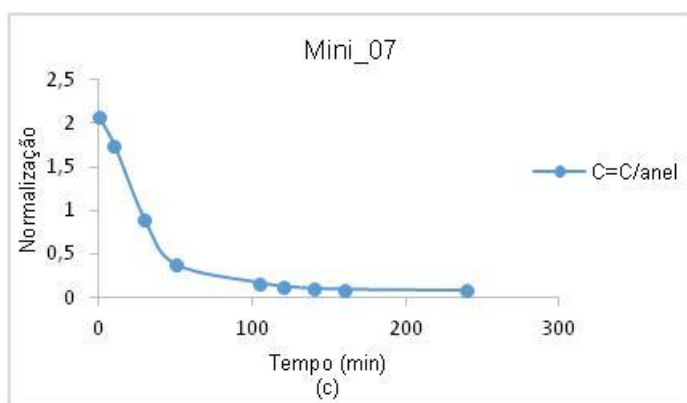
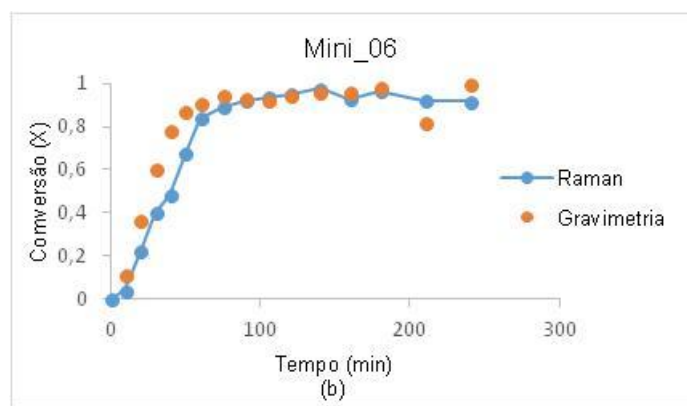
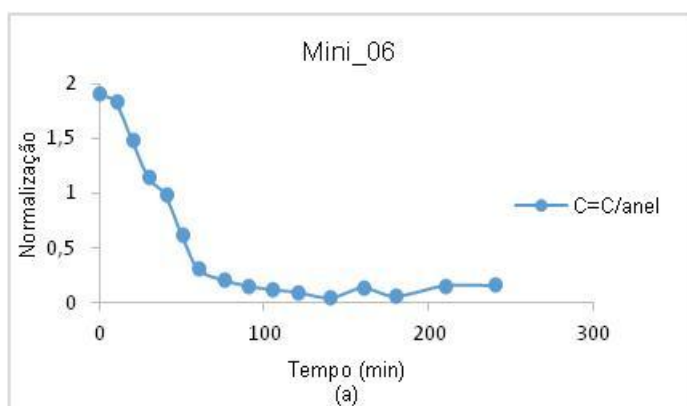


Figura 3.11 - Resultados obtidos a partir da espectroscopia Raman: Esquerda - normalização das áreas da banda C=C; Direita - Evolução da conversão comparando com a gravimetria.

Em todos os espectros das reacções cujos resultados estão apresentados acima se faz relacionar a área abaixo da banda correspondente à ligação dupla C=C, localizada a 1631 cm<sup>-1</sup>, com a área abaixo da banda correspondente à ligação C-H do anel aromático, localizada a 1002 cm<sup>-1</sup>.

Na Mini\_06 e Mini\_08, Figura 3.11 (a) e (b) e Figura 3.11 (e) e (f), respectivamente, verifica-se que ambas as curvas de conversão, de Raman e gravimétrica, seguem o mesmo comportamento ao longo do tempo da reacção.

Relativamente à Mini\_07 e Mini\_09, Figura 3.11 (c) e (d) e Figura 3.11 (g) e (h), devido aos acontecimentos no acto de medir a gravimetria, já evidenciados acima, as duas curvas não seguem o mesmo comportamento, no entanto, o cálculo da conversão de Raman resulta em valores superiores.

### **3.2.3. Espectroscopia NIR**

Neste sub-capítulo do trabalho apresentam-se os resultados referentes à aplicação da técnica espectroscópica no infravermelho próximo – NIR – com o objectivo de controlar *on-line* o diâmetro de partículas das reacções de polimerização em miniemulsão directa de estireno.

Para construir e validar o modelo de calibração utilizou-se o *software* OPUS munido com a ferramenta QUANT2, a qual se baseia na técnica de regressão por mínimos quadrados parciais – PLS.

As reacções analisadas realizaram-se segundo o protocolo descrito no Sub-Capítulo 2.2 e com a composição presente na Tabela 3.3.

O conjunto de calibração é composto pelos espectros da reacção Mini\_06 e o de validação pelos das reacções Mini\_08 e Mini\_09, sendo estas as que apresentam um maior e um menor teor de surfactante, respectivamente. A Mini\_07 não engloba nenhum conjunto porque, devido a erros que ocorreram no procedimento experimental, perderam-se todos os espectros de NIR a que lhe correspondiam.

#### **3.2.3.1. Elaboração do modelo de calibração para o diâmetro de partículas**

Para avaliar a eficácia do controlo das reacções de polimerização em miniemulsão directa de estireno, escolheu-se a faixa dos espectros compreendida entre 9500 cm<sup>-1</sup> e 12500 cm<sup>-1</sup> que, segundo Chicoma (2009) é onde a linha de base dos espectros sofre desvios significativos, atribuídos à dispersão da luz, quando comparada com outras faixas espectrais do NIR. Para melhor compreensão do supracitado, observe-se a Figura 3.12:

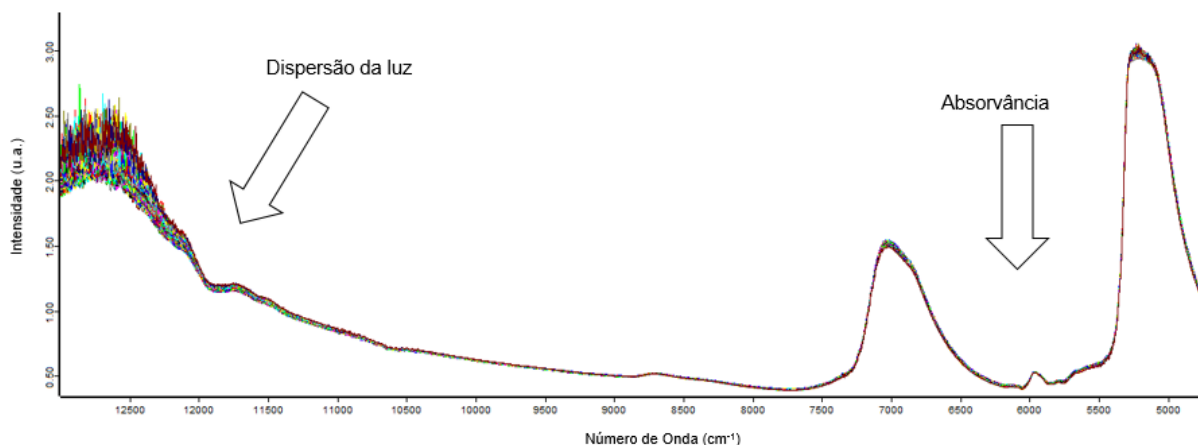


Figura 3.12 - Sensibilidade do NIR à dispersão da luz na variação do diâmetro de partículas (Adaptado de Chicoma, 2009)

Para a elaboração do modelo de calibração para o diâmetro de partículas, o ideal seria que o conjunto de calibração escolhido abrangesse diferentes tamanhos de partículas ao longo do processo, como mostram as rectas a preto na Figura 3.13 e, assim sendo, as reacções Mini\_08 e Mini\_09 seriam as escolhas mais correctas para participar nesse conjunto. No entanto, como não foi possível obter espectros para a Mini\_07, essa escolha recaiu somente sobre a Mini\_06, cujo teor de surfactante tem um valor intermédio relativamente às outras duas.

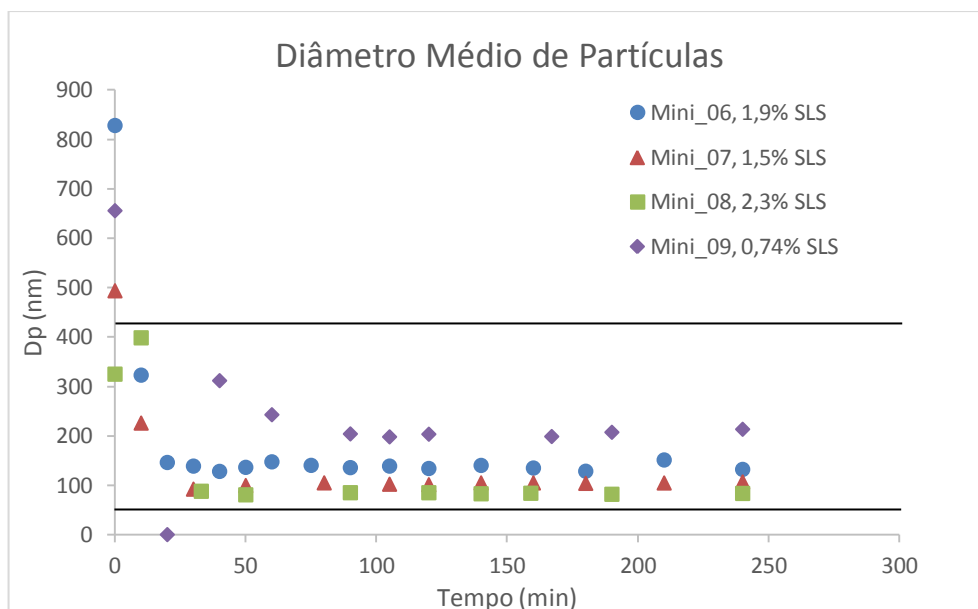


Figura 3.13 - Evolução do diâmetro de partículas determinadas *off-line*; \_\_\_ conjunto ideal de calibração

Para a elaboração do modelo de calibração foram avaliados diferentes tipos de pré-processamento dos dados espectrais, com base nos trabalhos de Colmán (2013) e Chicoma (2009), de entre eles: a primeira derivada com 17 pontos de alisamento; a primeira derivada em conjunto com o método do vector de normalização (VN), a *multiplicative scattering correction* (MSC) e a segunda derivada.

Na Tabela 3.5 apresentam-se os resultados das técnicas de pré-processamento consideradas, bem como os valores dos critérios avaliados para a escolha do modelo, tais como o número de componentes principais, o erro de predição por validação cruzada (RMSECV) e o factor de correlação ( $R^2$ ).

Tabela 3.5 - Pré-processamento espectral para a elaboração do modelo de calibração para o diâmetro de partículas das reacções de polimerização em miniemulsão directa de estireno

Técnica de pré-processamento	Componentes Principais	RMSECV	$R^2$
1ª Derivada + 17 pontos de alisamento	2	3,08	0,8072
1ª Derivada + VN + 17 pontos de alisamento	3	1,95	0,9255
1ª Derivada + MSC + 17 pontos de alisamento	2	2,93	0,8253
Segunda Derivada + 17 pontos de alisamento	5	0,538	0,9947

A partir da Tabela 3.5, o pré-processamento escolhido foi a segunda derivada com 17 pontos de alisamento, que gerou um factor de correlação –  $R^2$  – de 0,9947 e o erro médio de validação cruzada – RMSECV – de 0,538.

A Figura 3.14 apresenta os gráficos de paridade da validação cruzada, onde se mostram os valores de predição em função dos experimentais e os gráficos do erro médio de validação cruzada e do factor de correlação em função dos componentes principais.

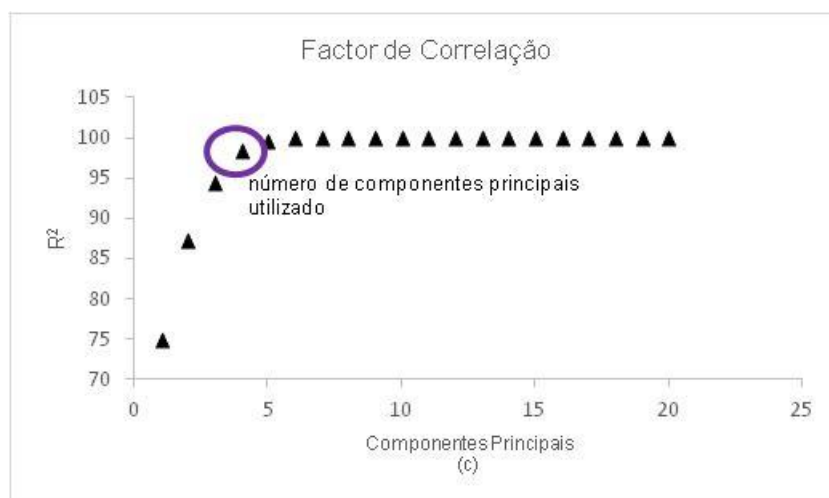
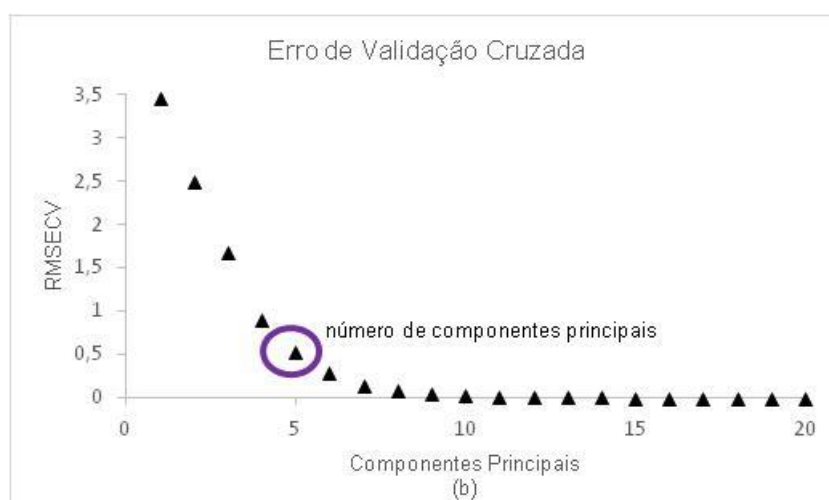
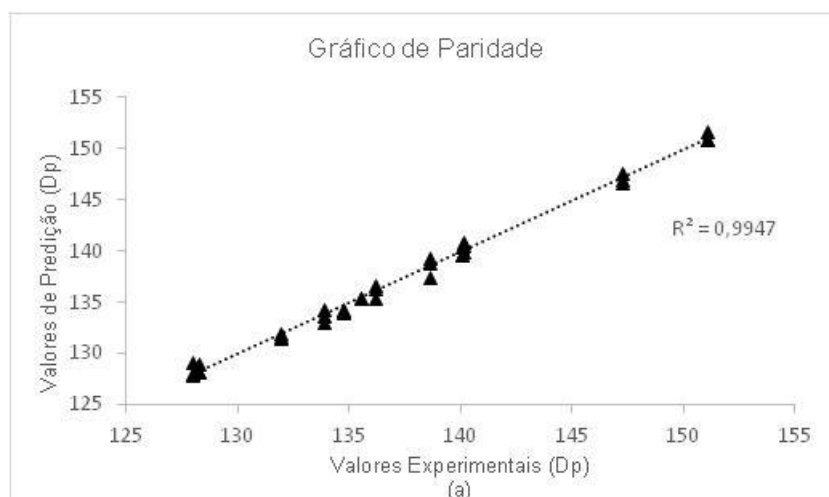


Figura 3.14 - (a) Gráfico de paridade da validação cruzada; (b) Erro médio de validação cruzada em função do número de componentes principais; (c) factor de correlação em função do número de componentes principais – correspondentes à reacção Mini\_06 para elaboração do modelo de calibração do diâmetro de partículas

### 3.2.3.2. Validação do modelo de calibração para o diâmetro de partículas

O modelo de calibração elaborado foi validado com as reacções que compõem o grupo de validação, Mini\_08 e Mini\_09.

A Figura 3.15 mostra a evolução dos valores de predição do modelo, em comparação com os valores determinados *off-line*, pela técnica da dispersão dinâmica de luz – DLS.

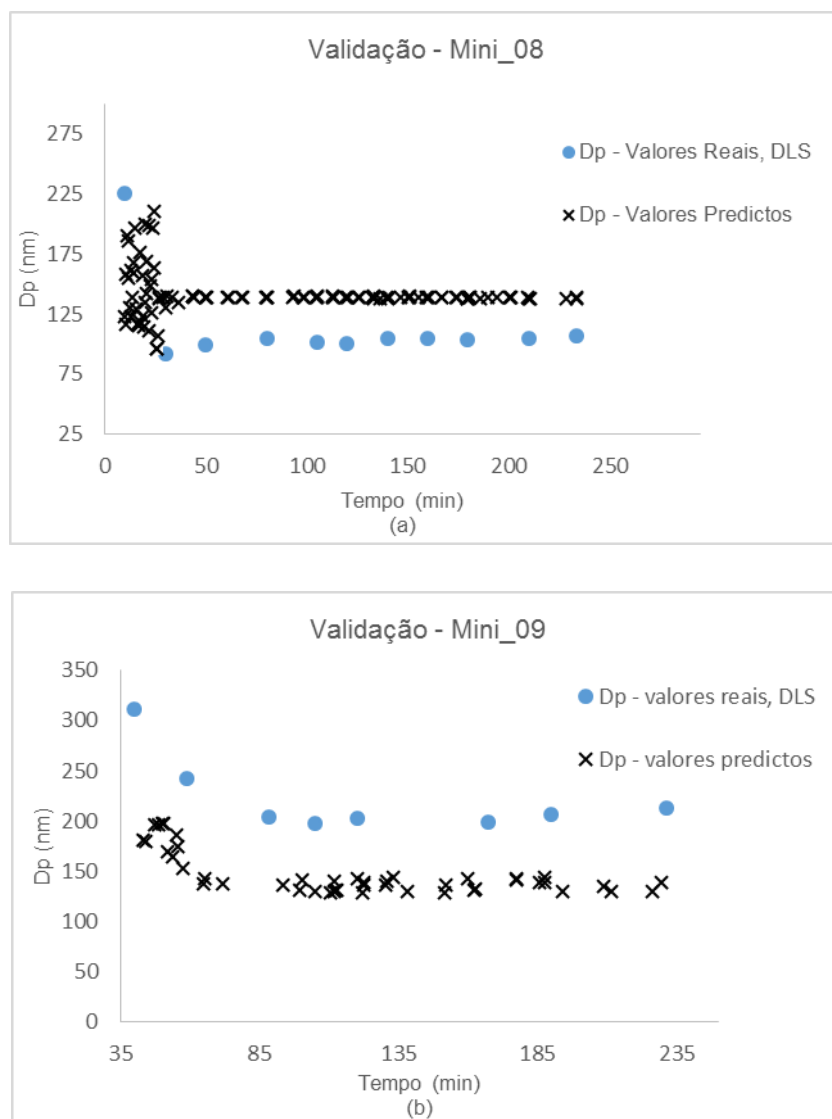


Figura 3.15 - Validação externa do modelo de calibração para o diâmetro de partículas das reacções de polimerização em miniemulsão directa de estireno

A partir dos gráficos da validação, é possível observar que o comportamento do modelo NIR coincide com o dos dados de diâmetro de partículas obtidos pela técnica de DLS.

Na reacção Mini\_08 ocorre a queda do diâmetro de partículas aos 40 minutos aproximadamente, comportamento que pode ser atribuído à nucleação de novas partículas e, após esse tempo, o diâmetro permanece praticamente constante. É possível verificar que o modelo de calibração consegue detectar esse comportamento, como foi também comprovado nos trabalhos de Colmán

(2013) com a polimerização em miniemulsão inversa de acrilamida e de Chicoma (2009) com a copolimerização em emulsão de acetato de vinilo e acrilato de butilo.

No que refere à reacção Mini\_09 verifica-se que seguiu um comportamento semelhante ao supracitado, ainda que o modelo não acompanhe a tendência dos dados experimentais de uma forma tão eficaz como na Mini\_08. Ainda assim, denota-se um decaimento no valor do diâmetro de partículas, associado mais uma vez à nucleação de novas partículas.

É importante frisar que, no caso da Mini\_08, o modelo estabiliza acima dos dados experimentais e na Mini\_09 estabiliza abaixo dos dados experimentais. Isto acontece porque o conjunto de calibração é composto pela reacção Mini\_06, a qual possui um teor de surfactante de 1,9%, comparando com os 2,3% da Mini\_08 e os 0,74% da Mini\_09, e, como já foi concluído no sub-capítulo 3.2.1., o diâmetro de partículas diminui com o aumento da quantidade de surfactante, o que confirma os resultados obtidos.

Os resultados da espectroscopia NIR deste trabalho são insuficientes para admitir que se possa controlar o diâmetro das partículas de reacções de polimerização em miniemulsão directa de estireno sem recorrer a qualquer tipo de método de referência. No entanto, existem dados na literatura, tais como Chicoma (2009) e Colmán (2013), que demonstram a eficácia desta técnica de espectroscopia no controlo da conversão da reacção e do diâmetro de partículas em reacções de polimerização em emulsão e miniemulsão. Torna-se também importante afirmar que esta técnica permite prever fenómenos como a nucleação de novas partículas, podendo ser bastante útil na tomada de decisões relativamente a possíveis alterações durante o processo de polimerização.

### **3.3. Teste de estabilidade das miniemulsões directas de estireno**

#### **3.3.1. Efeito do tempo e da frequência de agitação do dispersor mecânico – *Ultra Turrax* – na estabilidade da miniemulsão**

Com o intuito de se obter uma miniemulsão directa estável, avaliou-se a influência do tempo e da velocidade de agitação na etapa de dispersão, fixando a quantidade de reagentes.

As composições e condições dos ensaios estão descritos na Tabela 3.6.

Os testes realizaram-se sem adição de iniciador.



Tabela 3.6 - Composições e condições das miniemulsões directas para os ensaios de estabilidade

Reagentes (g)	Mini_10	Mini_11	Mini_12	Mini_13	Mini_14	Mini_15
Estireno	36,2	36,2	36,2	36,2	36,2	36,2
Hexadecano	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Água	155	155	155	155	155	155
SLS	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Agitação (rpm)	17000	12000	17000	14500	12000	14500
Tempo (min)	10	10	20	15	20	15

### 3.3.1.1. Análise de estabilidade da miniemulsão – Turbiscan

Relativamente à análise realizada no Turbiscan, é necessário referir que um dos parâmetros necessários para avaliar a estabilidade de uma miniemulsão é a variação do retroespalhamento da luz na amostra, o qual está relacionado com fenómenos de migração das partículas, que favorecem uma separação de fases (Turbiscan Lab Expert Guide).

Na Figura 3.16, encontram-se os resultados da análise efectuada no Turbiscan, onde se mostra a variação do retroespalhamento no fundo da amostra.

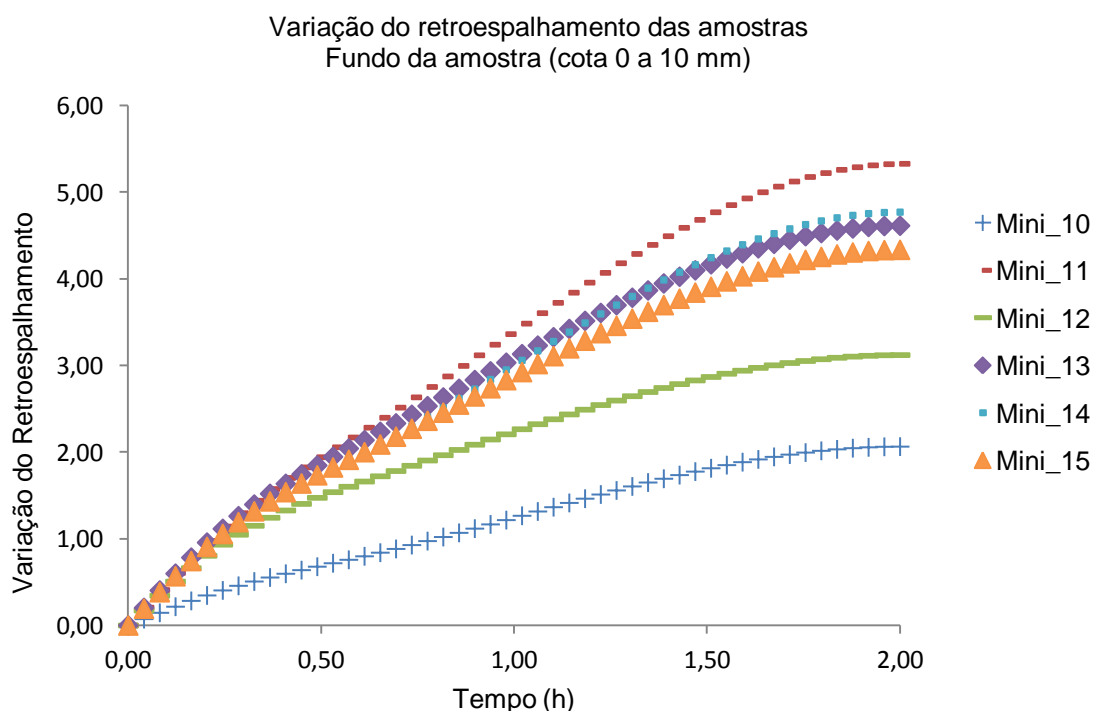


Figura 3.16 - Variação do retroespalhamento da luz dos ensaios realizados no Turbiscan

Neste caso, no qual se avalia o fundo da amostra, o aumento do valor da variação do retroespalhamento da luz remete para a ocorrência de separação de fases, ou seja, as miniemulsões mais estáveis são as que têm valores menores de variação de retroespalhamento.

A partir do gráfico verifica-se que a miniemulsão que possui maior estabilidade é a Mini\_10, a qual foi realizada com o máximo de velocidade de dispersão e o mínimo de tempo de dispersão – 17000 rpm durante 10 minutos, seguida da Mini\_12 que foi realizada nas condições máximas de operação – 17000 rpm durante 20 minutos. Tal resultado permite-nos deduzir que a velocidade de dispersão pode influenciar mais significativamente a estabilidade da miniemulsão do que o tempo durante o qual se dispersa.

A Mini\_11, que foi realizada com as condições mínimas de operação dos dois parâmetros, é a que apresenta valores mais elevados de variação de retroespalhamento e, portanto, menor estabilidade.

### 3.3.1.2. Análise do diâmetro de partículas – *Coulter N4 Plus*

Na Figura 3.17 está presente a evolução dos valores médios do diâmetro de partículas, durante o tempo de leitura pelo *Coulter N4 Plus*, correspondentes às miniemulsões cujas condições estão descritas na Tabela 3.6.

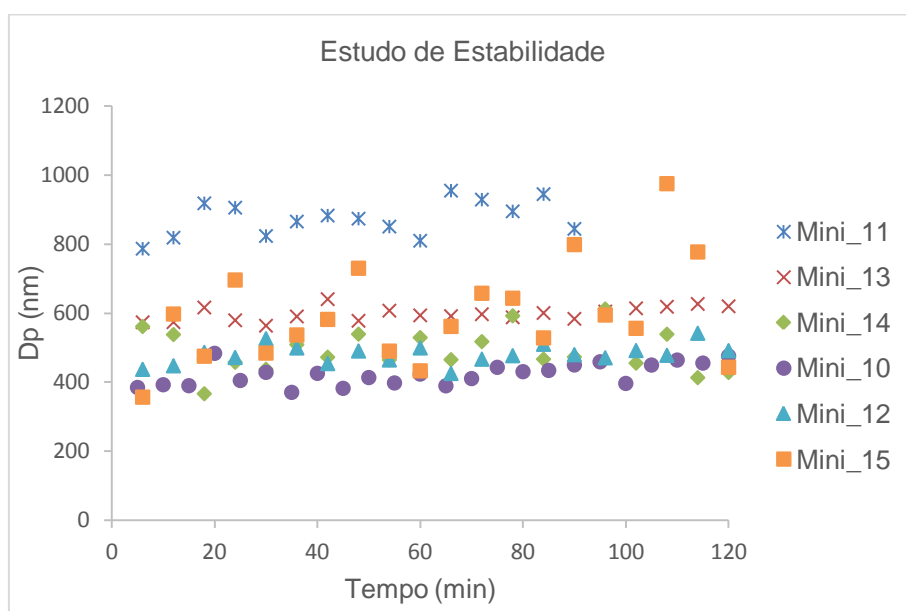


Figura 3.17 - Evolução do diâmetro médio de partículas para diferentes condições de dispersão

A partir do gráfico pode verificar-se que a miniemulsão mais estável, ou seja, a que apresenta uma distribuição de diâmetro de partículas com valores inferiores, é a Mini\_10.

Esta miniemulsão foi dispersa nas condições máximas de agitação do teste de estabilidade – 17000 rpm – durante o mínimo de tempo – 10 minutos. O resultado obtido vai de encontro ao esperado, bem como ao conseguido no sub-capítulo 3.3.1.1., dado que, apesar de ter sido menor o tempo de agitação, a força de cisalhamento a que a miniemulsão foi sujeita foi bastante elevada, o que conduziu a uma maior quebra das gotas (Schork, 2008).

O ensaio da Mini\_12 foi realizado nas condições máximas do teste, ou seja, a 17000 rpm durante 20 minutos, no entanto esta miniemulsão apresenta valores médios de diâmetro superiores à Mini\_10, ainda que a dispersão tenha sido realizada durante mais tempo.

Acrescentando ao referido, a Mini\_11 é a miniemulsão mais instável, tal como foi concluído no teste de dispersão de luz. Neste ensaio as condições de operação utilizadas foram as mínimas, o que se demonstrou insuficiente na quebra das gotas, resultando numa distribuição de diâmetro médio de partículas com valores superiores, em comparação com as demais.

Na sequência do exposto, a partir dos resultados obtidos da análise do *Coulter N4 Plus*, pode concluir-se que o parâmetro que mais contribui para a estabilidade dos sistemas de miniemulsão directa de estireno é a velocidade de dispersão, tal como já tinha sido apontado pelos dados obtidos na análise da variação do retroespalhamento de luz.

## 4. Conclusões

Para cumprir os objectivos do trabalho, realizaram-se reacções de polimerização em miniemulsão inversa de acrilamida e em miniemulsão directa de estireno.

Com o intuito de obter miniemulsões estáveis, realizou-se um teste de estabilidade variando a velocidade e o tempo de dispersão no *Ultra Turrax*, para ser aplicado nas miniemulsões directas de estireno. O resultado mostrou que a miniemulsão mais estável incidiu na que foi dispersa a 17000 rpm e durante 10 minutos, sendo esses os parâmetros seguidos na preparação das reacções de polimerização em miniemulsão directa de estireno. Relativamente à polimerização de acrilamida, esta foi dispersa a 20000 rpm durante 5 minutos, segundo os parâmetros de dispersão obtidos no trabalho de Colmán (2013).

Para se obter uma grande quantidade de informação sobre as variáveis de interesse nestre trabalho, nomeadamente a conversão da reacção e o diâmetro de partículas, foi necessário realizar várias reacções variando alguns parâmetros, tais como, a temperatura, o tipo de surfactante e o teor de surfactante. Destas reacções retiram-se amostras *off-line* para medições gravimétricas, diâmetro de partículas e obtenção de espectros Raman. No interior do reactor de polimerização foi imersa no meio reaccional uma sonda NIR, a fim de se obterem *on-line* os espectros.

Relativamente à polimerização de acrilamida verificou-se, através da gravimetria, que as reacções apresentam um tempo de indução (provavelmente devido à entrada de oxigénio no reactor, o qual funciona como inibidor da reacção), porém após esse tempo, a conversão subiu para valores superiores a 60%, quer para reacções com o surfactante Span60, quer para as compostas por PP1. No que refere ao diâmetro de partículas, antes de estabilizar, este sofre um decaimento acentuado que coincide com o tempo de indução, no entanto, todas as reacções estabilizam entre 200 e 250 nm, valores que estão de acordo com o admitido para as miniemulsões.

A espectroscopia Raman, através da relação da área da banda da ligação C=C ou CH<sub>2</sub> com a da banda de C=O ou NH<sub>2</sub>, mostrou-se uma boa ferramenta para o cálculo da conversão, principalmente para as reacções em que foi possível observar a redução da banda CH<sub>2</sub> que se encontra mais afastada das outras bandas de interesse. No entanto, esta técnica seria mais eficaz se os espectros se obtivessem *at-line* - no decorrer da reacção - em vez de *off-line*, dado que, após 24 horas, as miniemulsões perdem alguma da sua estabilidade.

Na polimerização de estireno observou-se que a conversão atingiu valores elevados, acima de 60%, excepto numa das reacções, a qual sofreu erros experimentais, e que essa conversão é maior com o aumento do teor de surfactante na composição da miniemulsão.

Relativamente ao diâmetro de partículas, verificou-se que o seu valor estabilizou entre 100 e 200 nm, sendo que a miniemulsão com menor diâmetro foi a que continha maior quantidade de surfactante na sua composição. Este resultado deve-se à existência de mais moléculas de surfactante capazes de estabilizar a área da interface fase dispersa/fase contínua criada pela homogeneização no *Ultra Turrax* e assim, a coalescência com as gotas de monómero diminui, portanto o diâmetro é menor.

A espectroscopia Raman, através da relação da área da banda da ligação C=C com a da banda de CH do anel aromático, mostrou-se novamente uma boa ferramenta para o cálculo da conversão, atingindo valores superiores aos obtidos pela gravimetria.

No que refere à espectroscopia NIR, o modelo de calibração elaborado para o diâmetro de partículas da polimerização em miniemulsão directa de estireno mostrou-se coerente com os valores experimentais do conjunto de validação, acompanhando o seu comportamento ao longo do tempo. Apesar disso, os dados espectroscópicos de NIR que se obtiveram neste trabalho não são suficientes para afirmar que se pode utilizar esta técnica para o controlar o diâmetro de partículas, sem recorrer a qualquer outro método de referência, como a técnica de dispersão dinâmica de luz - DLS. No entanto, existem dados na literatura que mostram a eficácia da espectroscopia NIR, não só no controlo do diâmetro de partículas, como também na conversão das reacções de polimerização em emulsão e miniemulsão.

#### **Sugestões para trabalhos futuros:**

- elaborar um modelo de calibração e validação para a conversão de reacções de polimerização em miniemulsão directa de estireno;
- recolher amostras de Raman *in-line* para garantir a estabilidade das amostras.

#### **Experiência na Universidade de São Paulo:**

A experiência na USP foi, a nível académico, muito enriquecedora e gratificante. É uma Universidade que dedica muitos recursos materiais e financeiros à investigação e que tem parcerias com empresas e universidades de todo o mundo, para além da participação em inúmeras conferências internacionais. Na sequência disso, durante a minha estadia, foram submetidos e aceites dois resumos estendidos para dois congressos:

- 12º Congresso Brasileiro de Polímeros

Ambroggi, P. M. N., Cólman, M. M. E., Serra, C. S. , Chicoma, D., Sayer, C., R., Giudici, R.; "Monitoramento do processo de polimerização em miniemulsão de estireno com iniciador hidrossolúvel.", CBPol 2013, Florianópolis, Brasil, 22 a 26 de Setembro 2013;

- American Institute of Chemical Engineers Annual Meeting

Ambroggi, P. M. N., Serra, C. S. , Cólman, M. M. E., Chicoma, D., Sayer, C., R., Giudici, R.; "Characterization of Monomer Miniemulsion Stability.", Aiche 2013, São Francisco, CA, Estados Unidos da América, 3 a 8 de Novembro de 2013.

## 5. Bibliografia

- Antonietti M., Landfester K., "Polyreactions in Miniemulsion", *Prog. Polym. Sci.* (2002) **27**, 689–757.
- Bowker M., "Surface Science: The going rate for catalysts", *Nature Materials* (2002) **1**, 205–206.
- Bunker S., Staller C., Willenbacher N., Wool R., "Miniemulsion polymerization of acrylated methyl oleate for pressure sensitive adhesives", *International Journal of Adhesion & Adhesives* (2003) **23**, 29–38.
- Cai N., Xu Y., Jia G., Yuan C., "Particle Nucleation Loci in Styrene-Butyl Acrylate Miniemulsion Copolymerization", *Polymer Bulletin* (2007) **59**, 491–498.
- Callis J. B., Illman D. L., Kowalski B. R., "Process Analytical Chemistry", *Anal. Chem.* (1987) **59**, 624–637.
- Capek I., "On Inverse Miniemulsion Polymerization of Conventional Water-soluble Monomers", *Adv. Colloid Interf. Sci.* (2010) **156**, 35–61.
- Chemtob A. Miniemulsion, Asua M. J. IN., "Emulsion Polymerization", *Processes Course* (2005), The University of Basque Country.
- Chicoma L. D., "Monitoramento em linha de reacções de copolimerização em emulsão de acetato de vinila e acrilato de butila em um reator continuo pulsado de pratos perfurados usando espectroscopia NIR", *Tese de Doutorado em Engenharia Química* (2009), Universidade de São Paulo.
- Chien D. C. H., Penlidis A., "On-line Sensors for Polimerization Reactors", *Polymer Reviews* (1990) **30**, 1–42.
- Colmán M., "Incorporação de poliestireno em reacções de polimerização em miniemulsão", *Dissertação de Mestrado* (2008), Universidade Federal de Santa Catarina.
- Colmán M., "Monitoramento da Polimerização de Acrilamida em Miniemulsão Inversa por Espectroscopia RAMAN e NIR", *Tese de Doutorado em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos* (2013), Universidade Federal de Santa Catarina.
- Duarte A. S. R., Amorim da Costa A. M., Amado A. M., "On the Conformation of Neat Acrylamide Dimers: A Study By Abinitio Calculations And Vibrational Spectroscopy", *J. Molecular Structure: Theochem.* (2005) **723**, 63–68.
- Févotte A. C. G., "On-line Conversion Monitoring of the Solution Polymerization of Methyl Methacrylate Using Near-Infrared Spectroscopy", *Macromol. Chem. Phys.* (2002) **203**, 1188–1193.
- Golubeva N. G., Velikanov A. O., "Raman Spectroscopy Study Of The Process Of Polymerization Of Polyacrylamide Gel", *Translated Form Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii* (1990) **53**, 954–957.
- Jia G., Cai N., Xu Y., Yuan C., "Monomer Emulsification and Polymerization Kinetics in Styrene Miniemulsion" *Iranian Polymer Journal* (2006) **15**, 979–987.
- Jonathan N., "The Infrared and Raman Spectra and Struture Of Acrylamide", *J. Molecular Spectroscopy* (1961) **6**, 205–214.

- Kammona O., Chatzi E. G., Kiparissidis C., "Recent Developments in Hardware Sensors for the On-Line Monitoring of Polymerization Reactors", *Macromol. Chem. Phys.* (1999) **39**, 57–134.
- Mahammed S. D., Couvreur P., Gref R., "Novel self-assembling nanogels: Stability and lyophilisation studies", *International Journal of Pharmaceutics*.(2007) **332**, 185–191.
- Manual OPUS NT.
- Murugan R., Mohan S., Bigotto A., "FTIR and Polarised Raman Spectra of Acrylamide and Polyacrylamide", *J. Korean Physical Soc.* (1998) **32**, 505–512.
- Patnaik P., "Dean's Analytical Chemistry Handbook", 2nd ed., McGraw-Hill, (2004), ISBN-10: 0071410600.
- Qi G., Eleazer B., Jones C. W., Schork F. J., "Mechanistic Aspect on Sterically Stabilized Controlled Radical Inverse Miniemulsion Polymerization", *Macromolecules* (2009) **42**, 3906–3916.
- Qi G., Jones C. W., Schork F. J., "RAFT Inverse Miniemulsion Polymerization Of Acrylamide", *Macromol. Rapid Commun.* (2007) **28**, 1010–1016.
- Santos A.F., Lima E. L., Pinto J. C., "Determinação em Linha de Tamanho de Partículas na Polimerização em Suspensão" *Polímeros Ciência e Tecnologia* (1999) **9**, 39–45.
- Schork F. J., Guo J., "Continuous Miniemulsion Polymerization", *Macromolecular Journals* (2008) **2**, 287–303.
- Schork J. S., Luo Y., Smulders W., Russum P. J., Butte A., Fontenot K., "Miniemulsion Polymerization", *Adv. Polym. Sci.* (2005) **175**, 129–255.
- Sherman C. P., "Infrared Spectroscopy", *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, vol. 5, pp. 249, 1997.
- Siesler H. W., Ozaki Y., Kawata S., Heise H. M., "Near-Infrared Spectroscopy. Principles, Instruments, Applications", 1st ed., Wiley-VCH, (2002), ISBN 3-527-30149-6.
- Simões S. D. S., "Desenvolvimento de métodos validados para a determinação de captopril usando espectrometria NIR e calibração multivariada" *Tese de Doutorado em Química* (2008), Universidade Federal da Paraíba.
- Timothy R., Mccafery D. Y. G., "Application of Low-Resolution Raman Spectroscopy to Online Monitoring of Miniemulsion Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.* (2002) **86**, 1507–1515.
- Turbiscan User Guide.
- Vanderhoff J. W., Distefano F. V., El-Aasser M. S., O'Leary R., Shaffer O. M., Visioli D. L., "Inverse Emulsion Polymerization Of Acrylamide: Polymerization Kinetics and Process Development", *Journal of Dispersion Science and Technology* (1984) **5**, 323–363.
- Vieira R. A. M., "Monitoramento e Controle em Linha de Reação de Polimerização em Emulsão", *Dissertação de Mestrado em Engenharia Química* (2000), Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Workman J., "The Handbook of Organic Compounds: NIR, IR, Raman, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants", Elsevier, (2001), vol. 3, ISBN 10: 0127635637.

## 6. Anexos

### 6.1. Polimerização de Acrilamida

#### 6.1.1. Espectroscopia Vibracional Raman

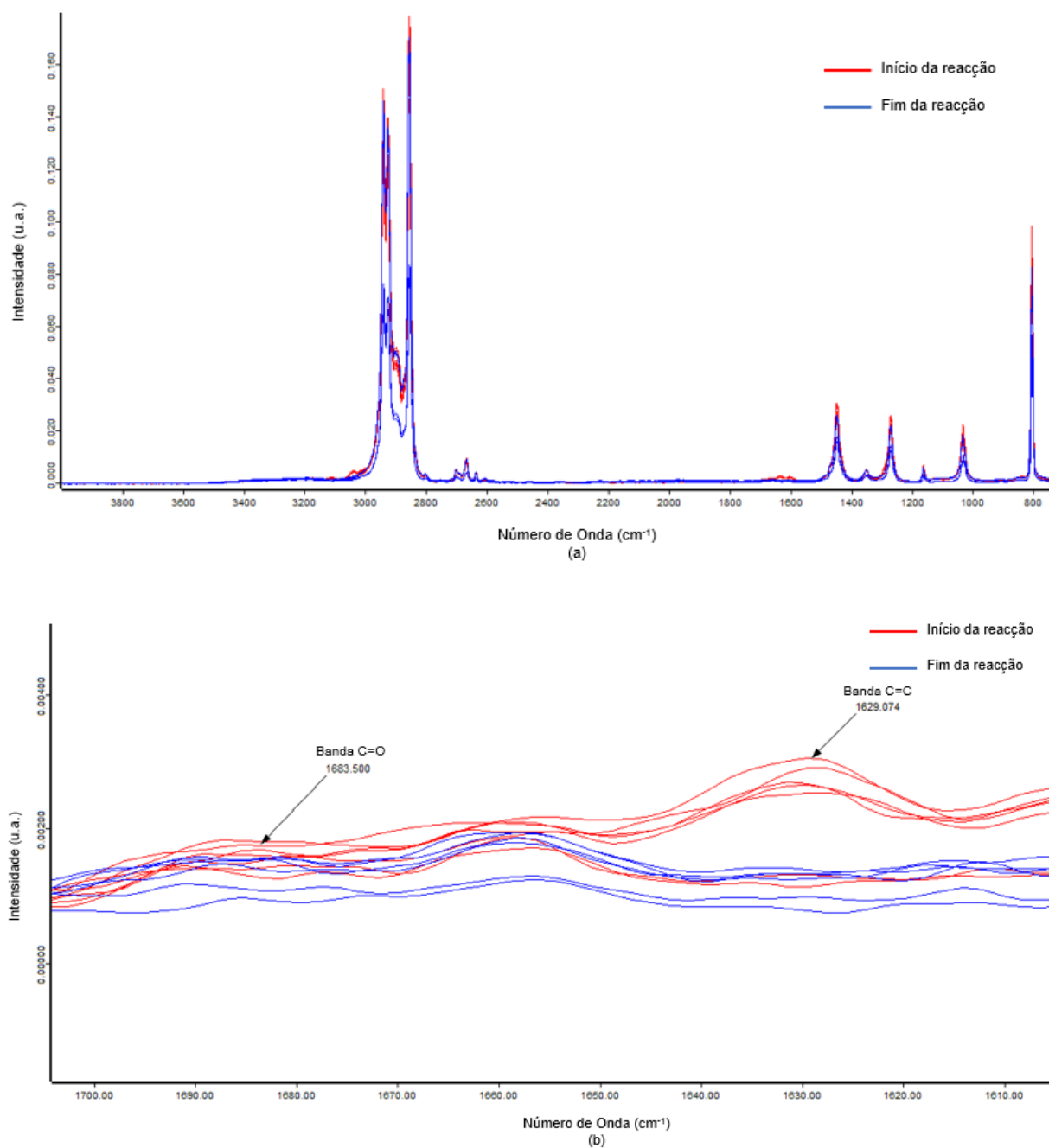
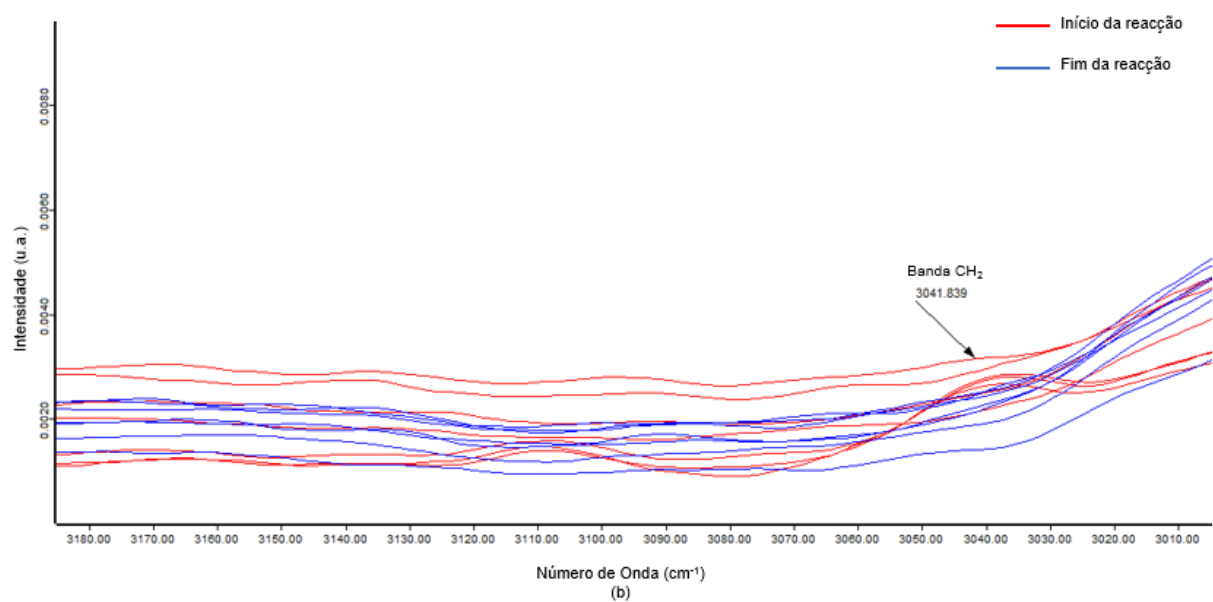
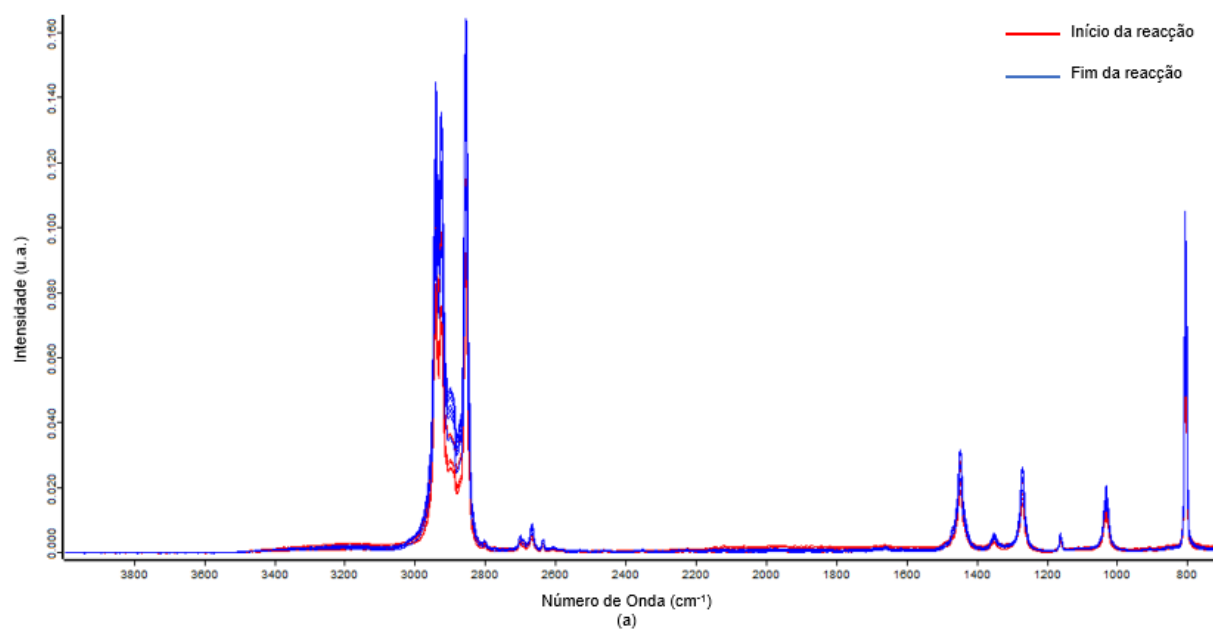


Figura 6.1 - Espectro Raman da reacção Mini\_01: (a) Espectro completo; (b) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão





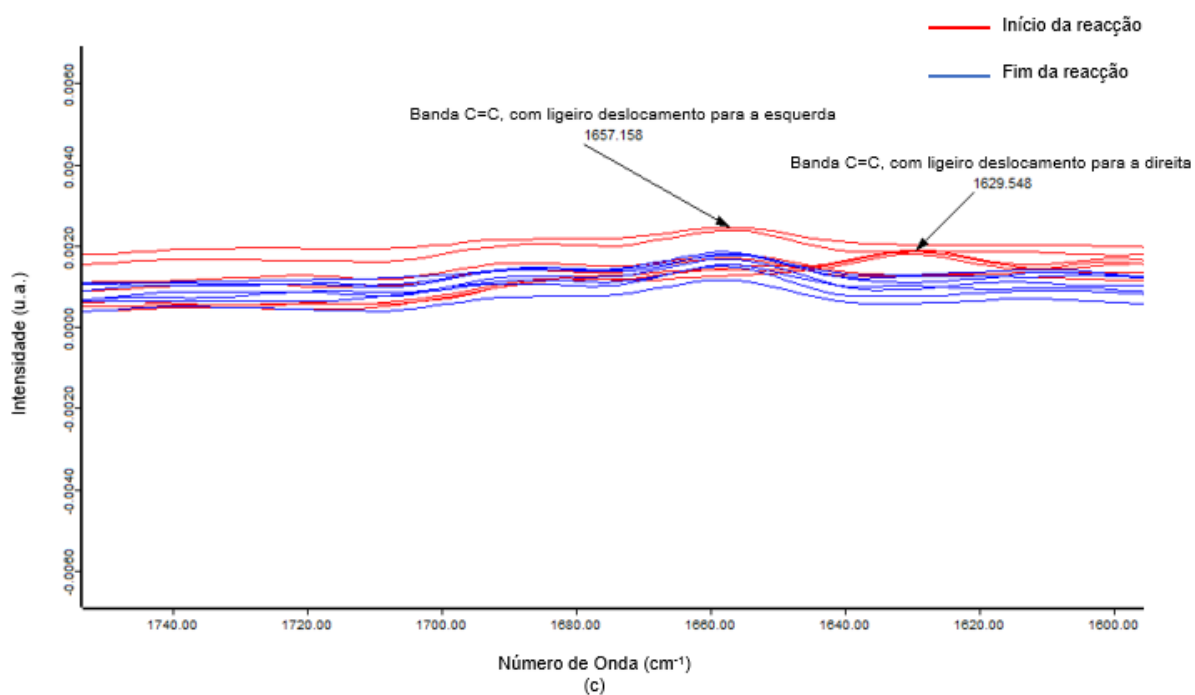


Figura 6.2 - Espectro Raman da reacção Mini\_02: (a) Espectro completo; (b) e (c) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão

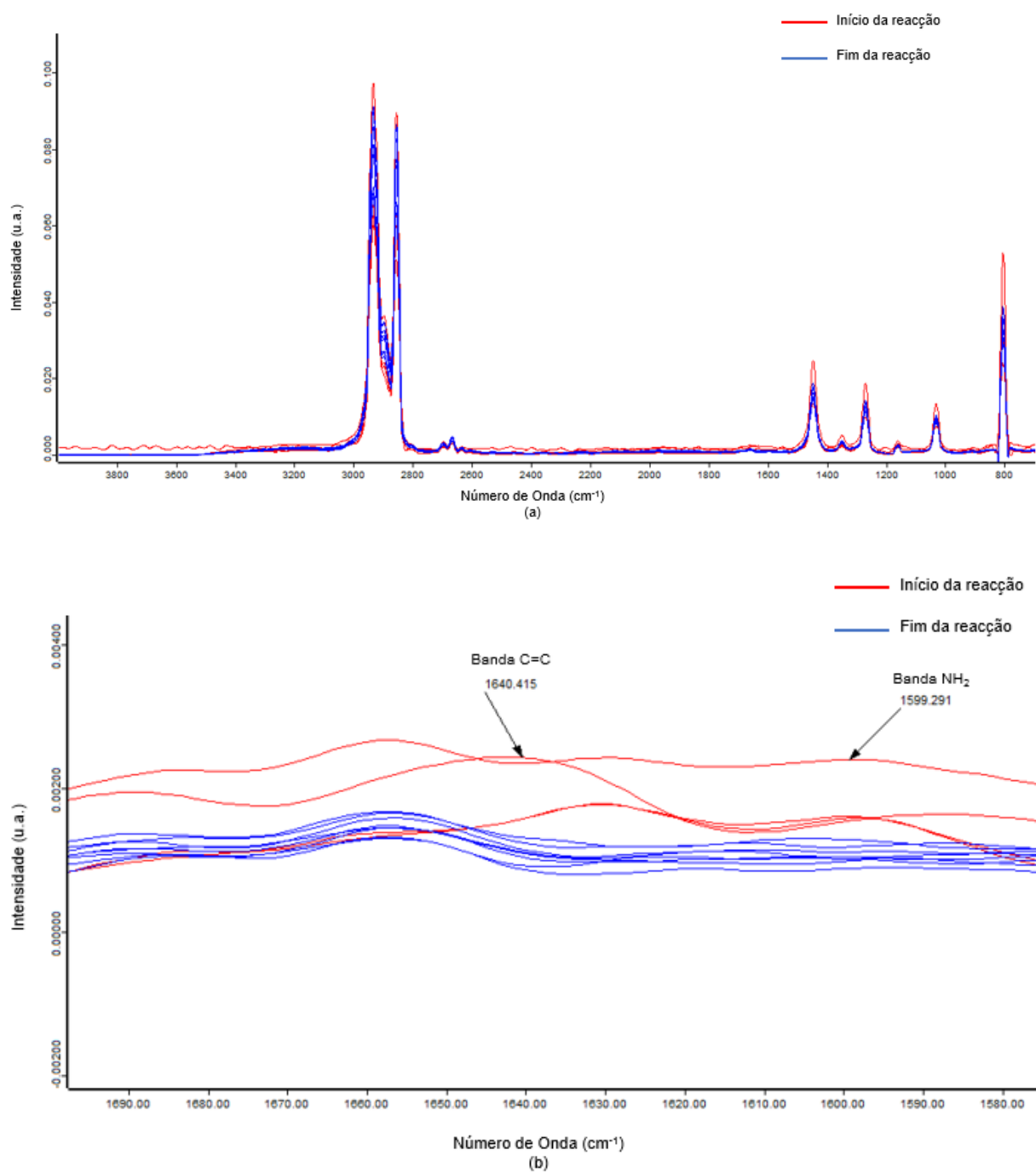
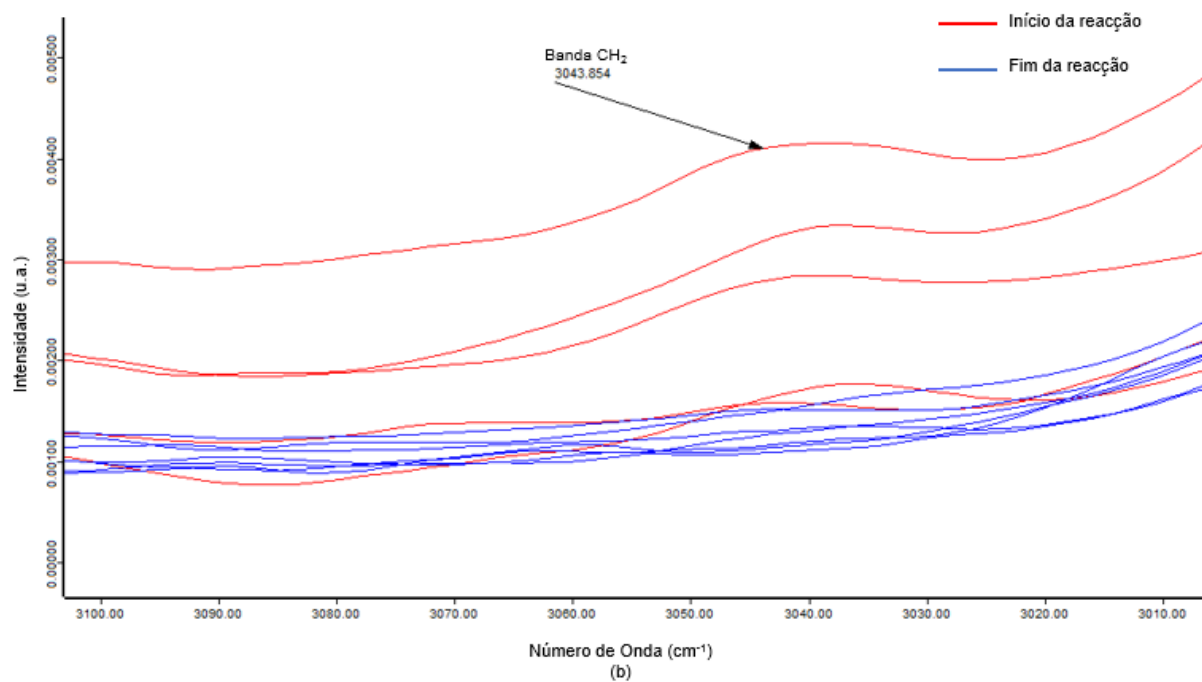
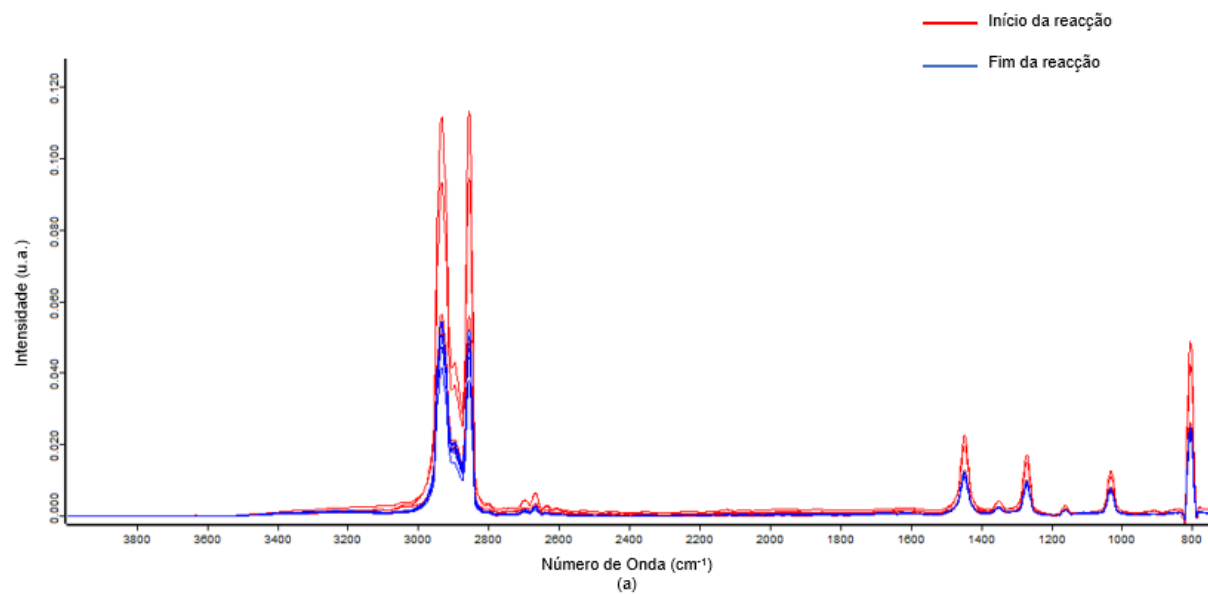


Figura 6.3 - Espectro Raman da reação Mini\_03: (a) Espectro completo; (b) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão



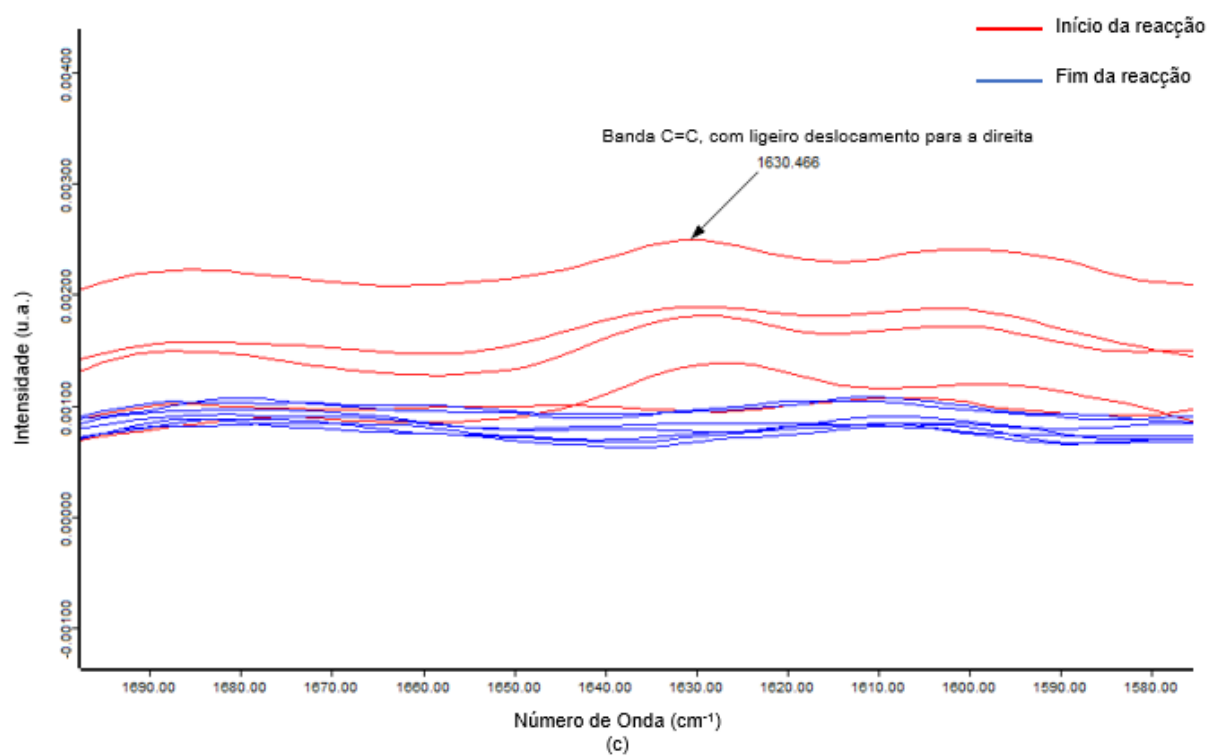
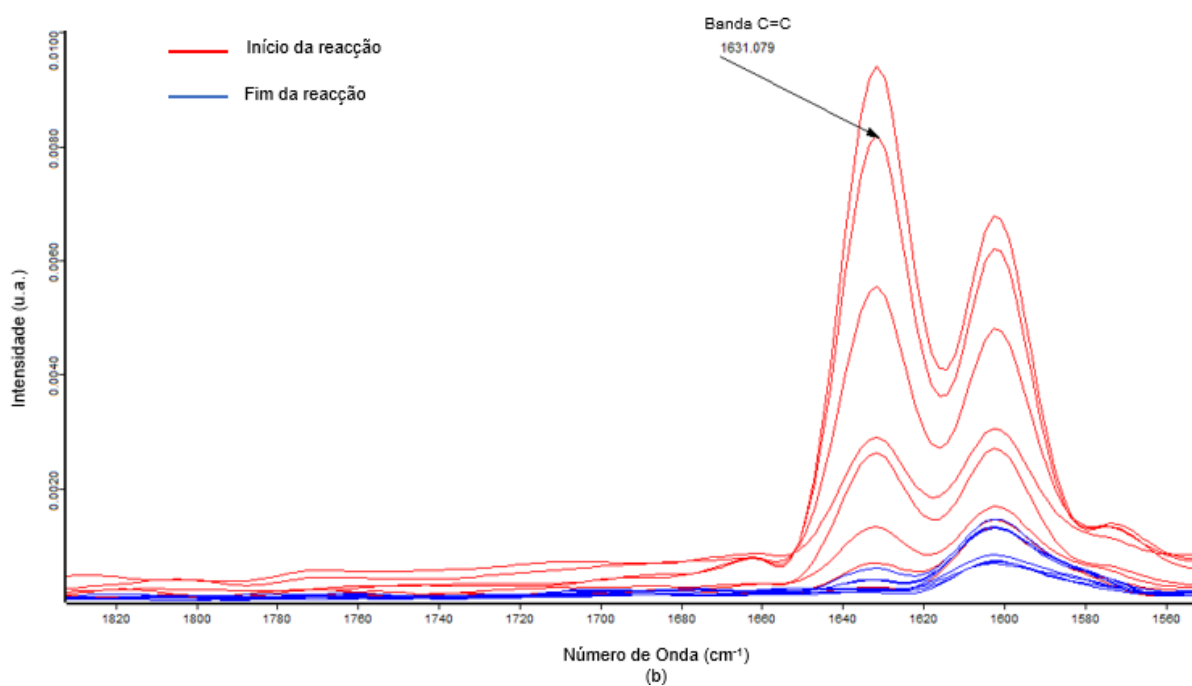
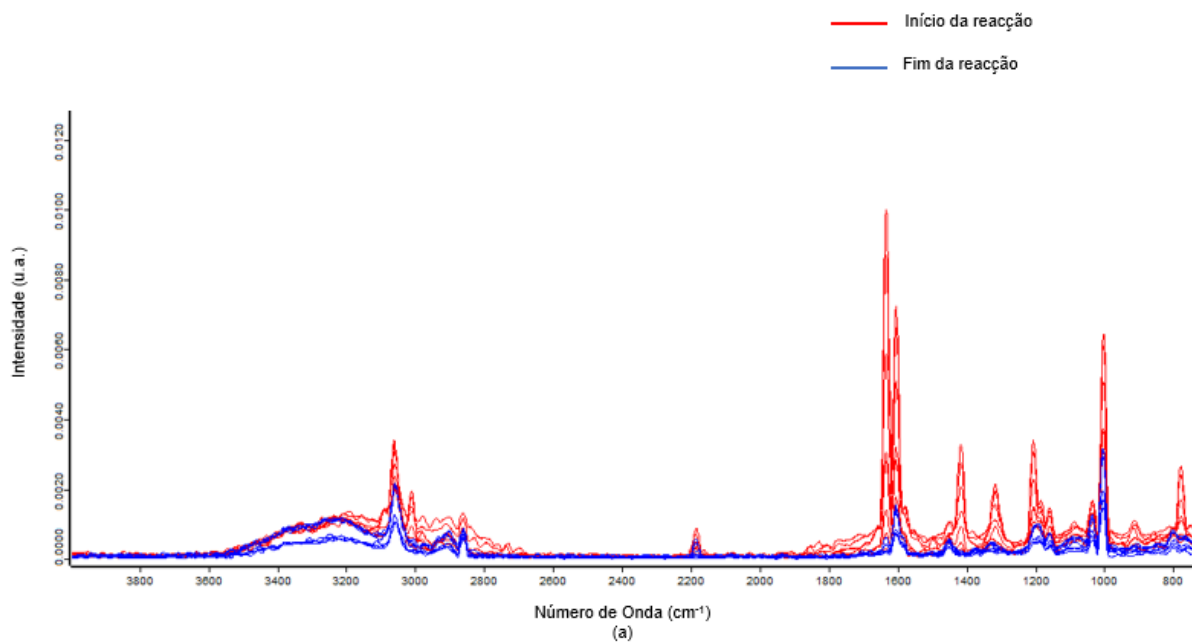


Figura 6.4 - Espectro Raman da reacção Mini\_04: (a) Espectro completo; (b) e (c) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão

## 6.2. Polimerização de Estireno

### 6.2.1. Espectroscopia Vibracional Raman



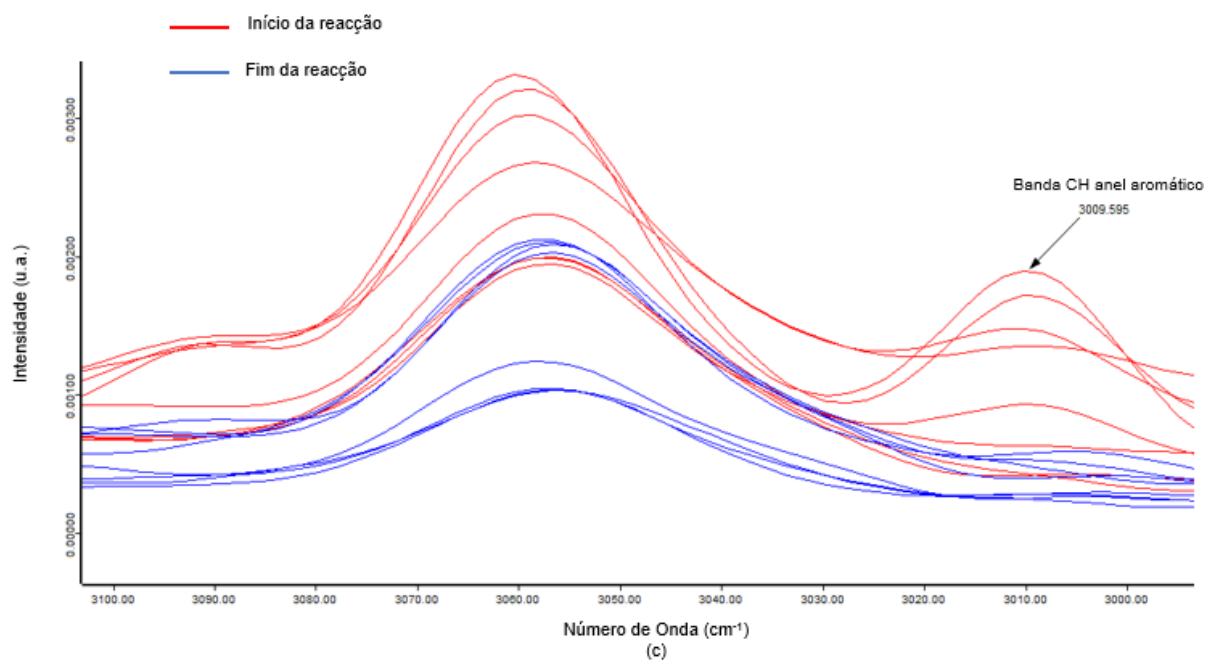
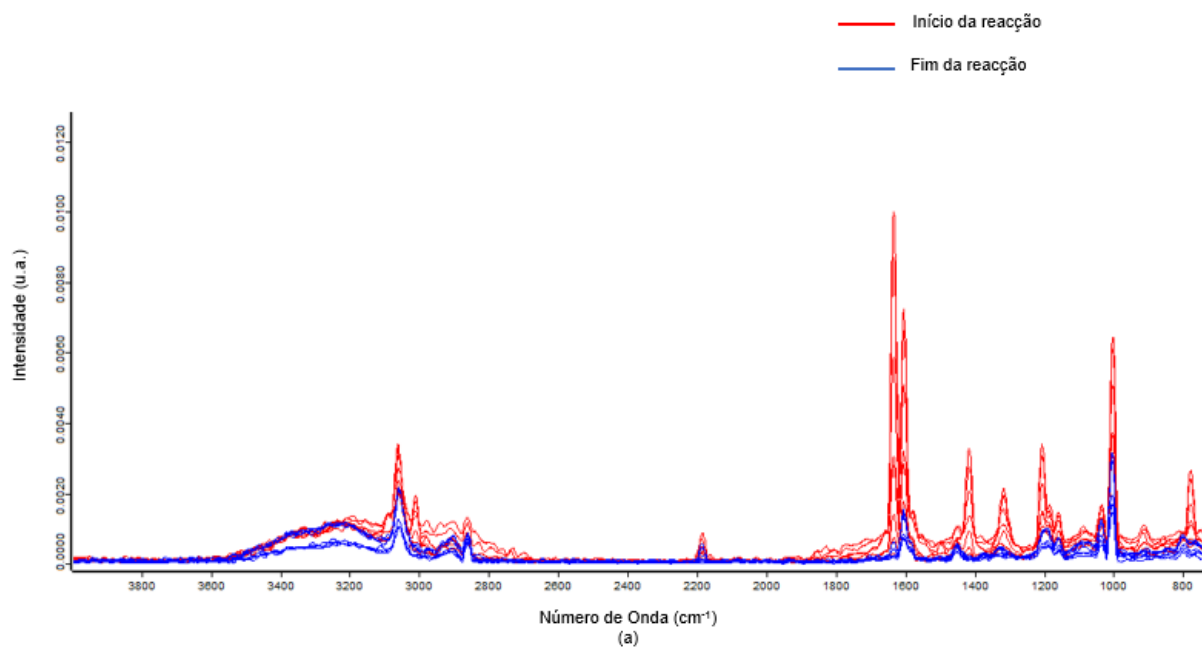


Figura 6.5 - Espectro Raman da reacção Mini\_06: (a) Espectro completo; (b) e (c) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão



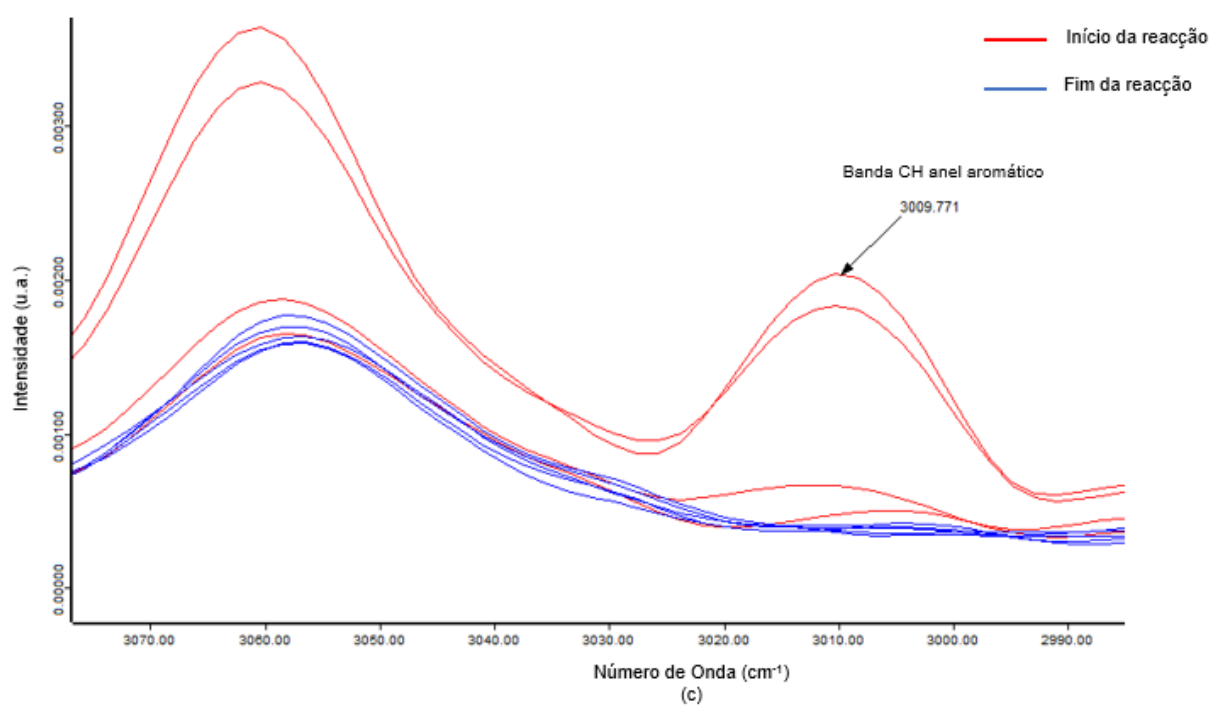
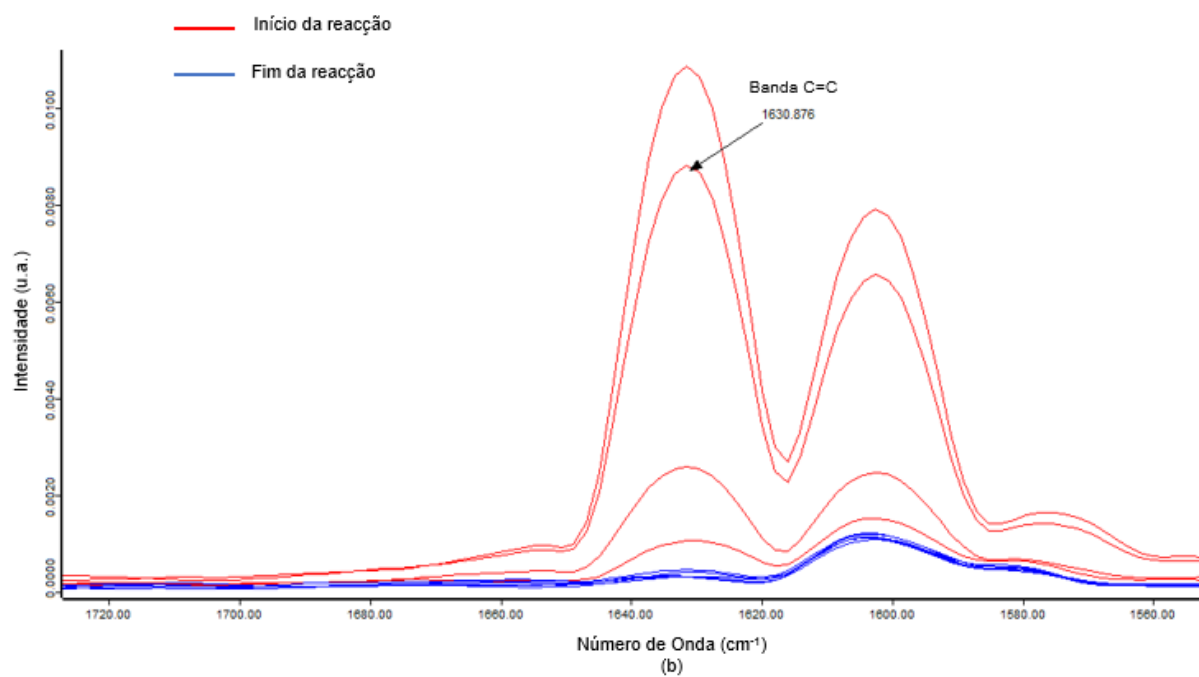
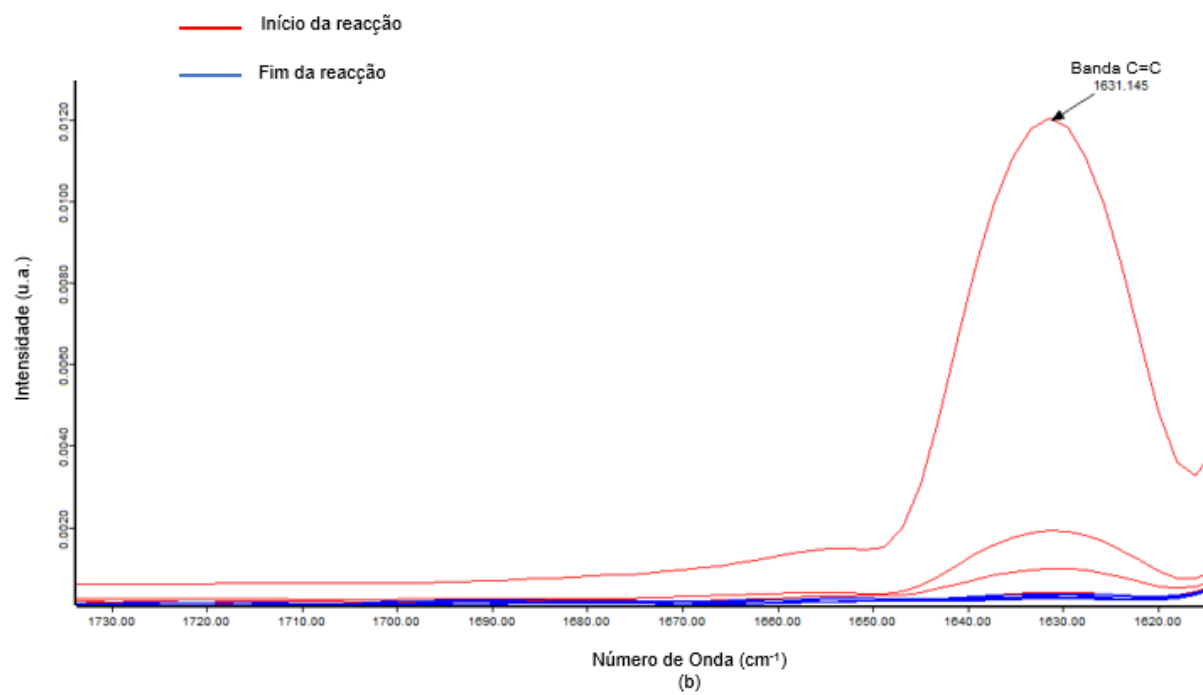
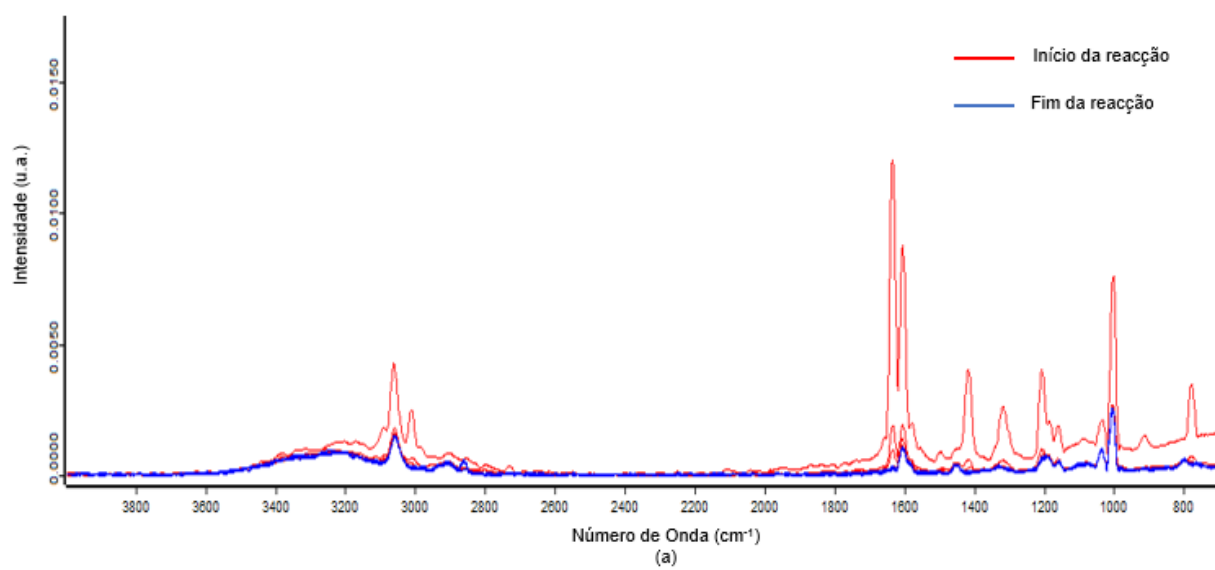


Figura 6.6 - Espectro Raman da reacção Mini\_07: (a) Espectro completo; (b) e (c) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão





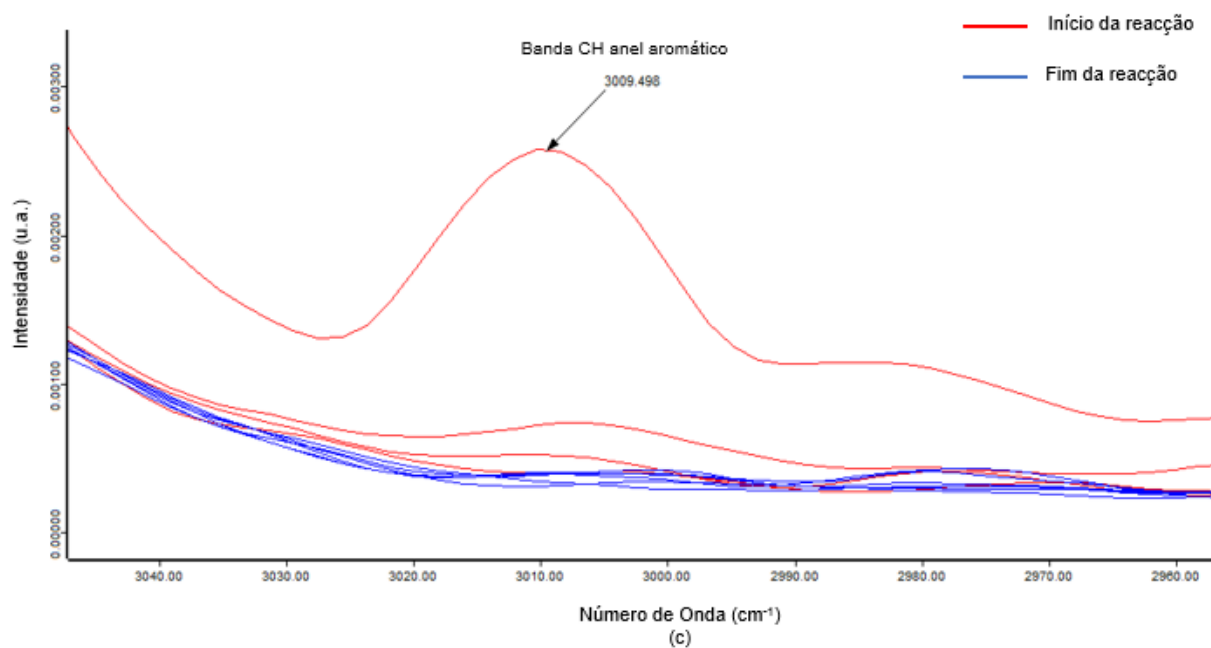
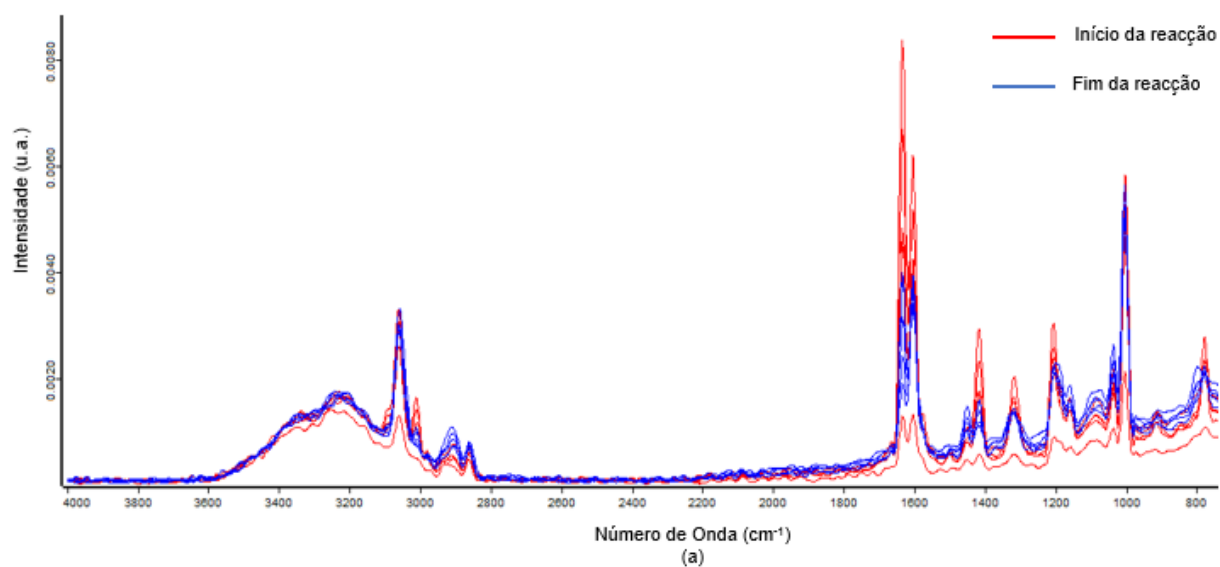


Figura 6.7 - Espectro Raman da reacção Mini\_08: (a) Espectro completo; (b) e (c) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão



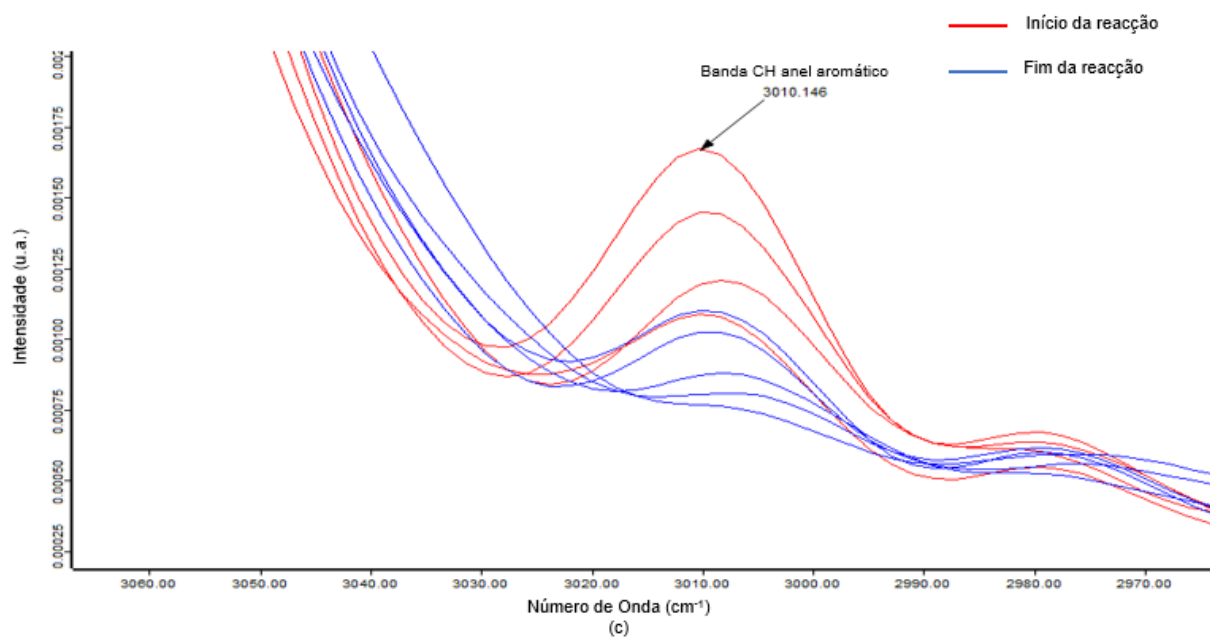
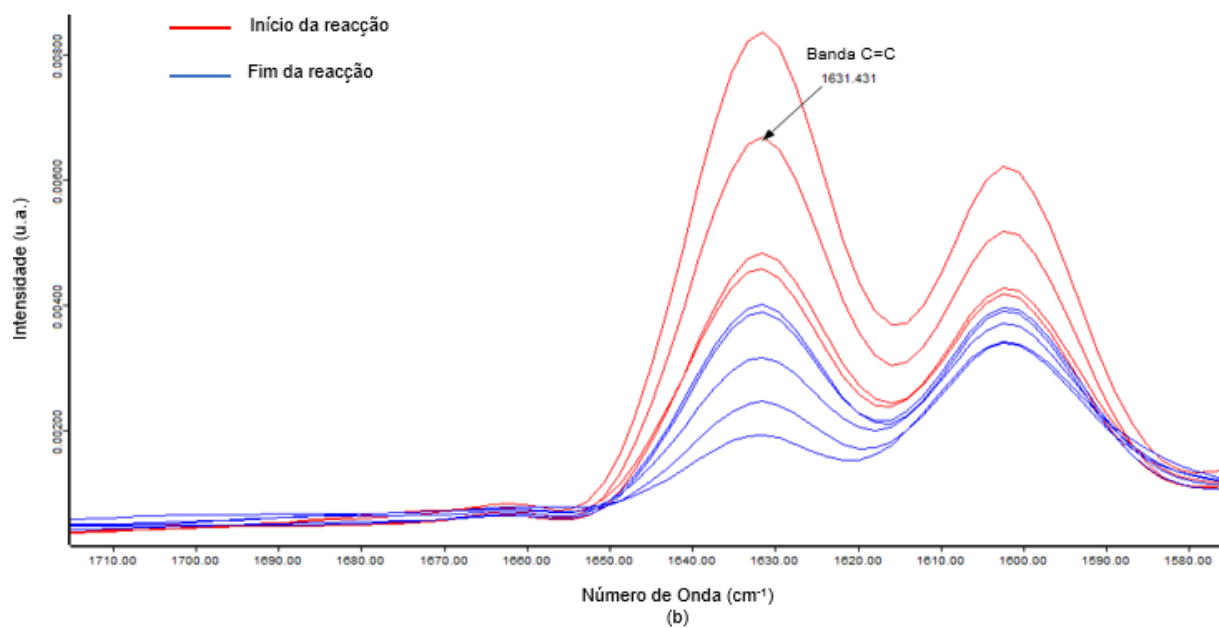


Figura 6.8 - Espectro Raman da reação Mini\_09: (a) Espectro completo; (b) e (c) Espectro evidenciando as bandas utilizadas no cálculo da conversão